



17W

PYO/SB/21(05-03)  
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031  
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

<b>TRANSMITTAL FORM</b>  <i>(to be used for all correspondence after initial filing)</i>	Application Number	10/736,561	
	Filing Date	December 17, 2003	
	First Named Inventor	Tomoyuki Ohzeki	
	Art Unit	1795	
	Examiner Name	Chea, Thorl	
Total Number of Pages in This Submission	36	Attorney Docket Number	FS-F03218-01

**ENCLOSURES (Check all that apply)**

<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form <input type="checkbox"/> Fee Attached <input type="checkbox"/> Amendment / Reply <input type="checkbox"/> After Final <input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s) <input type="checkbox"/> Extension of Time Request <input type="checkbox"/> Express Abandonment Request <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement <input type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s) <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts / Incomplete Application <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53	<input type="checkbox"/> Drawing(s) <input type="checkbox"/> Licensing-related Papers <input type="checkbox"/> Petition <input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application <input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation Change of Correspondence <input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer <input type="checkbox"/> Request for Refund <input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____	<input type="checkbox"/> After Allowance communication to Group <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief) <input type="checkbox"/> Proprietary Information <input type="checkbox"/> Status Letter <input checked="" type="checkbox"/> Other Enclosure (s) ( please Identify below): -CITATION OF ART UNDER 35 U.S.C. 301 -Reference to be disclosed
<b>Remarks</b>		

**SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT**

Firm or Individual name	TAIYO CORPORATION
Signature	Margaret A. Burke, Reg. No. 34,474
Date	June 30, 2008

**CERTIFICATE OF TRANSMISSION/MAILING**

I hereby certify that this correspondence is being facsimile transmitted to the USPTO or deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to : Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below.			
Typed or printed name			
Signature		Date	

This collection of information is requested by 37 CFR1.5. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to 12 minutes to complete, including amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent send Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/736,561  
Applicant : Tomoyuki Ohzeki , et al  
Filed : December 17, 2003  
Art Unit : 1795  
Examiner : Chea, Thorl  
Docket No. : FS-F03218-01  
For : PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD  
USING SAME

Conf. No.: 4508

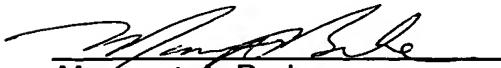
Mail Stop AF  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

CITATION OF ART UNDER 35 U.S.C. 301

The following references were cited by the Examiner in a related copending application. Please make them of record in the above-identified application:

JP A 62-079447 4-11-1987 KONISHIROKU PHOTO IND.

Respectfully submitted,

  
Margaret A. Burke  
Reg. No. 34,474

Taiyo, Nakajima & Kato  
401 Holland Lane #407  
Alexandria, VA 22314  
(703) 838-8013  
June 30, 2008



Reference No. FSP-05758  
Mailing No. 297482  
Mailing Date: May 27, 2008

### NOTICE OF REASONS FOR REJECTION

Patent Application No.:	2003-364724
Drafting Date:	May 22, 2008
Patent Office Examiner:	Mari Otaki 9812 2H00
Representative Patent Attorney:	Jun Nakajima (and three others)
Applicable Articles:	Articles 29(1), 29(2) and Article 36

The present application is rejected for the following reason. Any opinions in this matter should be submitted in an Argument within sixty days of the mailing date of this Notice.

#### Reason

1. Descriptions of claims of the present application do not satisfy the provisions of Articles 36(6)(i) and (ii) of the Patent Law for the following reasons:

#### Notes

\*As described in paragraphs [0516] to [0517] in the detailed description of the invention, the effect of the invention is to be exhibited by a combination of the particles having a high silver iodide content and the silver iodide complex-forming agent. For example, sample No. 5 in [Table 5] and sample Nos. 2-3, 2-4, and 2-5 in [Table 7] are comparative examples. However, a matter regarding the silver iodide complex-forming agent is not reflected in the description of Claim 1. For this reason, since the invention according to Claim 1 does not substantially correspond to what is described in the detailed description of the invention, it is not deemed as being described in the detailed description of the invention.

\*The "compound which after thermal development substantially reduces visible light absorption caused by the photosensitive silver halide" described in Claims 2 and 3 are unclear. It is unclear as to how much degree of quantity to be considered based on the term of "substantially".  
Further, the absorption in the vicinity of 423 nm, caused by the transition absorption attributed to the high iodide silver phase, was observed in Example 1. It is unclear as to whether "the visible light absorption caused by the photosensitive silver halide" stands for only this absorption or includes other regions of the visible light.

\*Regarding "the compound which after thermal development substantially reduces visible light absorption caused by the photo-sensitive silver halide" in Claim 1 and "the silver iodide complex-forming agent" in Claims 3 and 12:

Formulae (1) and (2) include a tremendously wide range of compounds. Further,

ordinarily, compounds containing nitrogen or sulfur are added to thermally-development photosensitive materials, and it is known that these compounds have a certain degree of capacity to form a complex with silver. For this reason, it cannot be understood as to what kind of compounds are included in the silver iodide complex-forming agent referred in the present application and as to whether or not all of the compounds can provide the effect of the invention.

\* Regarding the "acid-base dissociation constant" in Claims 18 and 19:

There is no description of the acid-base dissociation constant in the detailed description of the invention. Accordingly, it is unclear as to what kind of compounds should be included in the scope of Claims 18 and 19.

\* Regarding the "acid-base dissociation constant" in Claims 24 and 25:

The "compound having adsorptive group to photosensitive silver halide and reducing group" seem to form a complex with silver iodide compounds. However, it is not clear as to how the compound having adsorptive group to photosensitive silver halide and reducing group can be distinguished from the "silver iodide complex-forming agents".

Consequently, the inventions according to Claims 2 to 32 are unclear.

2. Since it is deemed that the invention disclosed in the following claims of the present application is the same as that disclosed in the following publications distributed in Japan or elsewhere, or made available for public use via electric telecommunication lines, before the filing of the present application, the present invention cannot be patented under the provisions of Article 29(1)(iii) of the Patent Law.

3. Since it is deemed that the invention recited in the following claims of the present application could have been easily invented by a person having ordinary skill in the art to which these inventions pertain, on the basis of the following publications distributed in Japan or elsewhere, or made available for public use via electric telecommunication lines, before the filing of the present application, the present invention cannot be patented under the provisions of Article 29(2) of the Patent Law.

Remarks:

Note (refer to List of Cited References below)

·Claims 1 and 4 to 6

·Cited Reference 1

·Remarks: see Claim 1, Examples on page 3 of official gazette of Cited Reference 1.

The upper right column on page 23 of the official gazette of Cited Reference 1 teaches that the photosensitive material of Cited Reference 1 contains non -photosensitive silver salts.

Examples of Cited Reference 1 do not include a working example of the silver halide having a silver iodide content of 40 mol % or higher. However, the higher the silver iodide content becomes, the more the sensitivity increases in the photosensitive material in Examples of Cited Reference 1. Further, the effect of the invention of the present application is shown based on the comparison of the particles having the silver iodide content of 3.5 mol % with those having the content of 100%. Accordingly, the value of 40

mol % cannot be considered to provide any critical effect to the present invention.

List of Cited References

1. Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 62-079447

---

Record of Results of Prior Art Document Search

Technical fields searched:       IPC   G03C1/498

Prior art documents found:

    Specification of U. S. Patent No. 6143488

    Official gazette of Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 56-164338

    Official gazette of JP-A No. 10-282602

This record of the results of the prior art document search does not constitute a reason for rejection.

---

Inquiries regarding the content of this Notice of Reasons for Rejection should be directed to:

Maki Otaki, Applied Optics, First Patent Examination Department

Telephone: 03(3581)1101 ext. 3230

# 拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願 2003-364724
起案日	平成 20 年 5 月 22 日
特許庁審査官	大瀧 真理 9812 2H00
特許出願人代理人	中島 淳 (外 3 名) 様
適用条文	第 29 条第 1 項、第 29 条第 2 項、第 36 条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものです。これについて意見がありましたら、この通知書の発送の日から 60 日以内に意見書を提出してください。

## 理 由

1. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第 36 条第 6 項第 1 号及び第 2 号に規定する要件を満たしていない。

## 記

・発明の詳細な説明の【0516】～【0517】に記載のように、本発明の効果は、高ヨウ化銀粒子とヨウ化銀錯形成剤の組合せによって初めて得られるものである。例えば、【表 5】の試料 No. 5、【表 7】の試料 No. 2-3、No. 2-4、No. 2-5 は、比較例である。しかしながら、請求項 1 の記載には、ヨウ化銀錯形成剤に関する事項が反映されていない。そうすると、請求項 1 に係る発明は、発明の詳細な説明に記載したものと実質的に対応しない物であるから、発明の詳細な説明に記載したものではない。

・請求項 2 及び 3 の「感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に低下させる化合物」は不明確である。「実質的に」がどの程度の量を表すか不明である。また、実施例 1 では、高ヨウ化銀相に起因する遷移吸収からくる、423nm 付近の吸収を観察している。「感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収」がこの吸収のみを示すのか、可視光の他の領域も含むのか不明である。

・請求項 2 の「感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に低下させる化合物」、請求項 3 及び請求項 12 の「ヨウ化銀錯形成剤」について

。一般式 (1) または一般式 (2) は、非常に広い範囲の化合物を含む。そして、熱現像感光材料には、窒素や硫黄を含む化合物が通常添加されており、それらの化合物は銀に対し多少の錯形成能をもつ。その中で、どのような化合物が、本願のいうヨウ化銀錯形成剤に含まれるか理解できないし、また、それらすべてが本発明の効果の有するかもわからない。

・請求項 18 及び請求項 19 の「酸解離定数」について。発明の詳細な説明には、化合物の酸解離定数の記載がなく、どのような化合物が請求項 18 及び 19 に含まれるのか不明である。

・請求項 24 及び請求項 25 の、「感光性ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物」はヨウ化銀と錯形成すると思われるが、「ヨウ化銀錯形成剤」どのように区別されるのか不明である。

よって、請求項 2～32 に係る発明は明確でない。

2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記の特許公報に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第 29 条第 1 項第 3 号に該当し、特許を受けることができない。

3. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において頒布された下記の特許公報に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第 29 条第 2 項の規定により特許を受けることができない。

請求項 1、4～6

引用文献 1

備考：引用文献 1 の請求項 1、公報第 3 頁、実施例参照。引用文献 1 の公報第 2 3 頁右上欄から、引用文献 1 の感光材料は非感光性銀塩を含む。

引用文献 1 の実施例の感光材料は、ヨウ化銀含有率が 40 モル%以上のハロゲン化銀を記載しないが、ヨウ化銀含有率の高いほど、感度が大きくなっている。そして、本願の効果は、沃化銀含有率が 3.5 モル%の粒子と 100%の粒子との比較であり、40 モル%という数値に臨界的な効果が認められない。

引用文献等一覧

1. 特開昭 62-079447 号公報

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC G03C1/498
- ・先行技術文献 米国特許第 6143488 号明細書  
特開昭 56-164338 号公報  
特開平 10-282602 号公報

この先行技術文献調査結果の記録は拒絶理由を構成するものではありません。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせがございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第一部応用光学 大瀧真理  
TEL. 03(3581)1101 内線3230

# PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR HEAT DEVELOPMENT

**Publication number:** JP62079447

**Publication date:** 1987-04-11

**Inventor:** GOTO SOHEI; OKAUCHI KEN; KONO JUNICHI;  
IWAGAKI MASARU

**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND

**Classification:**

- **International:** G03C7/00; G03C1/498; G03C7/00; G03C1/498; (IPC1-7): G03C1/02; G03C7/00

- **European:** G03C1/498C

**Application number:** JP19850220996 19851003

**Priority number(s):** JP19850220996 19851003

**Report a data error here**

## Abstract of JP62079447

**PURPOSE:** To enhance the density and sensitivity of a photosensitive material for heat development by using as photosensitive silver halide, specified plate silver halide particles and other kind of photosensitive silver halide particles having a specified proportion of silver iodide and mean particles size within a specified range is combination. **CONSTITUTION:** Two kinds of photosensitive silver halide particles are contained in a silver halide emulsion layer of a photosensitive material for heat development. One of the photosensitive silver halide particules to be contained is one having the thickness of the particle corresponding to  $\geq 5$  times as large as the particle diameter, and the other is one having 4-40mol% silver iodide content having  $\leq 0.4\mu\text{m}$  mean particle size. A photosensitive material for heat development having high maximum density and high sensitivity is obtd. by the use of these specified silver particles in combination.

---



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-79447

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>G 03 C 7/00  
1/02

識別記号

3 5 1  
3 5 1

庁内整理番号

8205-2H  
8205-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全28頁)

⑭ 発明の名称 熱現像感光材料

⑮ 特 願 昭60-220996

⑯ 出 願 昭60(1985)10月3日

⑰ 発 明 者	後 藤 宗 平	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	岡 内 謙	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	河 野 純 一	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	岩 垣 賢	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱現像感光材料

## 2. 特許請求の範囲

熱現像感光材料のハロゲン化銀乳剤層が、粒径に対する粒子厚みの比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀の含有率が4~40モル%で且つ平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以下の感光性ハロゲン化銀粒子とを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱現像感光材料に関し、詳しくは最大濃度が高く、かつ高感度である熱現像感光材料に関する。

〔発明の背景〕

画像を得るための現像工程を乾式熱処理によって行う方法は、従来の湿式法に比べ、処理時間、コストおよび公害に対する懸念等に関して有利な点を多く有している。

上記現像工程を乾式熱処理で行ない得る熱現像感光材料については、例えば特公昭 43-4921号および同 43-4924号公報にその記載があり、有機銀塩、ハロゲン化銀および還元剤から成る白黒タイプの熱現像感光材料が開示されている。

かかる熱現像感光材料に改良を加え、種々の方法によって色画像を得る試みもなされている。

例えば、特開昭 57-179840号、同 57-186744号、同 57-198458号、同 57-207250号、同 58-40551号、同 58-58543号、同 58-79247号や、同 59-12431号、同 59-22049号、同 59-68730号、同 59-124339号、同 59-124333号、同 59-124331号、同 59-159159号、同 59-181345号、同 59-159161号、同 58-116537号、同 58-123533号、同 58-149046号、同 58-14947号などがある。

この色画像を得るカラータイプの熱現像感光材料の基本的構成は、感光要素と受像要素から成り、感光要素は基本的には感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、色素供与物質、バインダーから成るものである。なお、本発明においては、感光要

系のみを狭義に解釈して熱現像感光材料という。

前者の白黒タイプにおいては、画像露光によって光情報が感光性ハロゲン化銀に与えられ、熱現像において、感光層中の感光性ハロゲン化銀と還元剤とがその近傍に存在する露光された感光性ハロゲン化銀の触媒作用によって酸化還元反応を起して銀を生成し、感光層の露光部分が黒化して銀画像が形成される。

また、カラータイプにおいては、画像露光によって光情報が感光性ハロゲン化銀に与えられ、熱現像において、還元剤の作用のもとに有機銀塩と感光性ハロゲン化銀との間で光情報に応じた溶解物理現像が行われ、作用した、あるいは、作用しなかった還元剤が色素供与物質と反応することによって画像を形成する色素が放出、あるいは、形成されるものである。熱現像によって得られた画像形成色素は、受像要素に転写されて画像となる。

上記銀画像形成白黒タイプおよびカラータイプの熱現像感光材料においては、カブリ、感度、階調および最大濃度等の写真特性の大部分は用いら

れる感光性ハロゲン化銀に依存している。

現像性の改良等の目的で熱現像感光材料に平板状ハロゲン化銀を用いることが、特開昭 59-142539号、同 59-18055号、特願昭 59-198841号等に記載されているが、高い感度が得られるものの、最大濃度が未だ充分とはいえなかった。

本発明者等は鋭意検討の結果、熱現像感光材料に用いる感光性ハロゲン化銀において、特定の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀含有率が特定の範囲であり、かつ平均粒径が特定の範囲である感光性ハロゲン化銀粒子とを併用することにより、高い最大濃度を有し、かつ高感度である熱現像感光材料が得られることを見出し本発明を為すに至ったものである。

#### 〔発明の目的〕

従って、本発明の目的は高い最大濃度で、かつ高感度である熱現像感光材料を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、熱現像感光材料のハロゲ

ン化銀乳剤層が、粒径に対する粒子厚みが5倍以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀の含有率が4～40モル%で且つ平均粒径が

0.4 $\mu$ m以下の感光性ハロゲン化銀粒子とを含有する熱現像感光材料により達成される。

#### 〔発明の具体的構成〕

本発明の熱現像感光材料のハロゲン化銀乳剤層には、2種類の感光性ハロゲン粒子を含有する。

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子の1つは、粒径に対する粒子厚みが5倍以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子（以下、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子という）である。

本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、実質的に平行な1対の結晶面を有し、該1対の結晶面が粒子の他の結晶面より実質的に大きなハロゲン化銀粒子であり、この実質的に最大の結晶面の直径を本発明においては平板状ハロゲン化銀粒子の粒径といい、該粒径に対する粒子の厚みの比（以下、アスペクト比という）において5以上であるものである。

平板状ハロゲン化銀粒子の粒径及び厚さは、乳剤試料を電子顕微鏡写真で観察した時の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。

乳剤試料の陰影のある電子顕微鏡写真からそれぞれの平板状ハロゲン化銀粒子の厚さ及び粒径を測定することができ、平板状ハロゲン化銀粒子を同定することができる。このようにして測定した厚さと粒径とから、それぞれのかかる平板状ハロゲン化銀粒子のアスペクト比を計算することができ、試料中の全てのハロゲン化銀粒子のアスペクト比を平均化してそれらの平均アスペクト比を得ることができる。このことから明らかなように平均アスペクト比とは、個々の平板状ハロゲン化銀粒子のアスペクト比の平均である。

また、通常、平板状ハロゲン化銀粒子の平均厚さ及び平均粒径を求め、そしてこれら2つの平均値の比を計算して平均アスペクト比を決定するのに個々のアスペクト比の平均値を使用しても、また厚さ及び粒径の平均値を使用しても、得られる

平均アスペクト比は実質上差がない。

本発明の平板状ハロゲン化銀粒子のアスペクト比は5以上であればよいが、好ましくは平均アスペクト比で5～20である。さらに、平板状ハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が平均アスペクト比5～20の平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましく、さらに好ましくは少なくとも70%が平均アスペクト比5～20の粒子である。

本発明の平板状ハロゲン化銀粒子において、前記粒径は $0.1\mu\text{m}$ ～ $4.0\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ であり、前記粒子の厚みは、 $0.3\mu\text{m}$ より薄いことが好ましく、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ より薄いことである。

本発明の平板状ハロゲン化銀粒子のハロゲン化銀組成は、好ましくは沃臭化銀および塩沃臭化銀であり、沃化銀の含有率は好ましくは0モル%～40モル%であり、より好ましくは0モル%～10モル%である。

本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、

銀粒子（以下、本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子という）である。

本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子は、沃化銀の含有率が4モル%～40モル%であるが、さらに好ましくは沃化銀の含有率が4モル%～20モル%である。また、平均粒径は $0.4\mu\text{m}$ 以下であるが、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.4\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.4\mu\text{m}$ である。

本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子の平均粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合は、その直径を、立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径の平均値であって、個々のその粒径が $r_i$ であり、その数が $n_i$ である時、下記の式によって $\bar{r}$ が定義されたものである。

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i}$$

なお上記粒径は、上記の目的のために当該技術分野において一般に用いられる各種の方法によってこれを測定することができる。代表的な方法

当業者に周知の方法を用いることで得ることができる。具体的には、臭素イオン濃度で1ℓの溶液中の臭素のグラムイオン数の逆数の常用対数で表わされる $pBr$ を、例えば0.6～2.0、好ましくは0.8～1.5の比較的低 $pBr$ 値の雰囲気下で、反応容器内に硝酸銀溶液およびハロゲン溶液を同時に添加しつつ、ハロゲン化銀粒子を成長させることで得ることができる。このハロゲン化銀粒子の成長過程において、新しい結晶核が生じないように $pBr$ をコントロールしつつ、硝酸銀およびハロゲン溶液の添加速度をコントロールすることで調整できる。

また、この平板状ハロゲン化銀粒子の調製時に必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いることができる。詳しくは、特開昭58-108526号、同58-111933号、同58-111934号等の記載を参照することができる。

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子の他の1つは、沃化銀の含有率が4～40モル%で且つ平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以下の感光性ハロゲン化

としては、ラブラウンドの「粒子径分析法」A. S. T. M. シンポジウム・オン・ライト・マイクロスコピー、1955年、94～122頁または「写真プロセスの理論」ミースおよびジェームズ共著、第3版、マクミラン社発行（1966年）の第2章に記載されている。この粒径は粒子の投影面積か直径近似値を使ってこれを測定することができる。

粒子が実質的に均一形状である場合は、粒径分布は直径か投影面積としてかなり正確にこれを表わすことができる。

本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子において、沃化銀を含有する感光性ハロゲン化銀粒子の他のハロゲン化銀成分については特に制限はないが、好ましいハロゲン化銀成分としては、沃臭化銀、および塩沃臭化銀である。

本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子は、ビー・グラフキデス著、ヒミー・エト・フィジーク・フォトグラフィック（ポール・モンテル社刊）（P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel）（1967年）

ジー・エフ・ダフィン著、フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー（ザ・フォーカル・プレス刊）（G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press）（1966年）、ブイ・エル・ツェリクマン等著、メイキング・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン（ザ・フォーカル・プレス刊）（V. L. Zelickman et al. Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press）（1964年）等に記載の方法を用いて調製することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれを用いても良いが、特にアンモニア法が適している。また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。また、ハロゲン化銀粒子を銀イオン過剰下で形成させる逆混合法を用いることもできる。同時混合法の一つの方法としてハロゲン化銀の生成させる反応容器中の溶液の  $pAg$  を任意にコントロールし、銀

及びハロゲン溶液の添加速度をコントロールするコントロールド・ダブルジェット法を用いることもでき、この方法によると、ハロゲン化銀粒子個々の結晶形及び粒子サイズが均一に近いいわゆる単分散なハロゲン化銀乳剤が得られる。

上記単分散なハロゲン化銀乳剤とは、本発明においては、該乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子の粒径のバラツキが平均粒径に対して下記に示すようなある割合以下の粒度分布を有するものをいう。感光性ハロゲン化銀の粒子形態が揃いかつ粒径のバラツキが小さい粒子群からなる感光性ハロゲン化銀からなる乳剤（以下、単分散乳剤という）の粒度分布は、殆んど正規分布を示し、標準偏差が容易に求められ、関係式

標準偏差

$$\text{—————} \times 100 = \text{分布の広さ}(\%)$$

平均粒径

によって分布の広さを定義した時、本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子の好ましい分布の広さは15%以下であり、より好ましくは10%以下の

分布の広さを有する単分散性を有するものである。

本発明に用いられるさらに好ましい沃化銀含有ハロゲン化銀粒子は、表面潜像型のシェルを有するコア/シェル型である。

本発明にさらに好ましく用いられるコア/シェル型感光性ハロゲン化銀粒子の乳剤は、単分散性の感光性ハロゲン化銀粒子をコアとしてこれにシェルを被覆することにより製造することができる。

コアを単分散性ハロゲン化銀粒子とするには、 $pAg$  を一定に保ちながらダブルジェット法により所望の大きさの粒子を得ることができる。また、高度の単分散性の感光性ハロゲン化銀を含有するハロゲン化銀乳剤は特開昭54-48521号に記載の方法を適用することができる。その方法の中で好ましい実施態様としては、沃臭化カリウム-ゼラチン水溶液とアンモニア性硝酸銀水溶液とをハロゲン化銀種粒子を含むゼラチン水溶液中に、添加速度を時間の関数として変化させて添加する方法によって製造するものである。この際、添加速度の時間関数、 $pH$ 、 $pAg$ 、温度等を適宜に選択す

ることにより高度の単分散性コア用ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

上記の如き単分散性のコア粒子を用いて単分散乳剤の製造法に従ってシェルを順次成長させていくことにより、本発明にさらに好ましく用いられる単分散のコア/シェル型感光性ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

本発明にさらに好ましく用いられるコア/シェル型感光性ハロゲン化銀粒子において、コアを被覆するシェルの厚さは、ハロゲン化銀粒子サイズの0.05%~90%が好ましく、より好ましくは1%~80%の範囲である。コアのハロゲン化銀組成において、沃化銀含有率は4モル%~20モル%が好ましく、シェルのハロゲン化銀組成においては、沃化銀の含有率が0モル%~6モル%が好ましい。さらに好ましくは、コアの沃化銀含有率がシェルの沃化銀含有率より2モル%以上大きいコア/シェル型ハロゲン化銀粒子である。

本発明に用いられる前記本発明の平板状ハロゲン化銀粒子と前記本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子との2種類からなる感光性ハロゲン化銀粒子(以下、本発明の感光性ハロゲン化銀粒子という)において、本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子に対して、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子が10%~80%であることが好ましく、より好ましくは20%~50%である。

前記本発明の感光性ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤は、写真技術分野の任意の方法で化学的に増感しても良い。かかる増感法としては、金増感、イオウ増感、金-イオウ増感、還元増感等各種の方法があげられる。

本発明において、他の感光性ハロゲン化銀粒子の調製法として、感光性銀塩形成成分を後述する有機銀塩と共存させ、有機銀塩の一部に感光性ハロゲン化銀を形成させることもできる。この調製法に用いられる感光性銀塩形成成分としては、無機ハロゲン化物、例えば、 $MX_n$ で表わされるハロゲン化物(ここで、MはH原子、 $NH_4$ 基また

は金属原子を表わし、XはCl、BrまたはIを表わし、nはMがH原子、 $NH_4$ 基の時は1、Mが金属原子の時はその原子価を示す。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、銅、金、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、インジウム、ランタン、ルテニウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、セリウム等があげられる。)、含ハロゲン金属錯体(例えば、

$K_2PtCl_6$ 、 $K_2PtBr_6$ 、 $H_4UCl_4$ 、 $(NH_4)_2IrCl_6$ 、 $(NH_4)_3IrCl_6$ 、 $(NH_4)_2RuCl_6$ 、 $(NH_4)_3RuCl_6$ 、 $(NH_4)_2RhCl_6$ 、 $(NH_4)_3RhBr_6$ 等)、オニウムハライド(例えば、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルア

ンモニウムブロマイド、3-メチルチアソリウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドのような4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドのような4級フォスフォニウムハライド、ベンジルエチルメチルスルホニウムブロマイド、1-エチルチアソリウムブロマイドのような3級スルホニウムハライド等)、ハロゲン化炭化水素(例えば、ヨードホルム、プロモホルム、四臭化炭素、2-ブロモ-2-メチルプロパン等)、N-ハロゲン化合物(N-クロロコハク酸イミド、N-プロモコハク酸イミド、N-プロモフタル酸イミド、N-プロモアセトアミド、N-ヨードコハク酸イミド、N-プロモフタラジノン、N-クロロフタラジノン、N-プロモアセトアニリド、N、N-ジプロモベンゼンスルホンアミド、N-プロモ-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1,3-ジプロモ-4,4-ジメチルヒダントイン等)、その他の含ハロゲン化合物(例えば塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-プロモ酪酸、

2-プロモエタノール等)などをあげることができる。

これら感光性銀塩形成成分および感光性ハロゲン化銀粒子は、種々の方法において組合せて使用でき、使用量は、一層当たり1 $\mu$ に対して、

0.001g~50gであることが好ましく、より好ましくは、0.1g~10gである。

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に分光増感することができる。

本発明に用いられる代表的な分光増感色素としては、例えばシアニン、メロシアニン、コンプレックス(3核又は4核の)シアニン、ホロボーラ-シアニン、ステリル、ハミシアニン、オキサノール等があげられる。シアニン類の色素のうちでチアゾリン、オキサゾリン、ピロリン、ビリジン、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、イミダゾールの様な塩基性核を有するものが、より好ましい。この様な核にはアルキル基、アルキレン基、ヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、

カルボキシアルキル基、アミノアルキル基または縮合炭素環式または複素環色環を作る事の出来るエナミン基を有していてもよい。また対称形でも非対称形でもよく、またメチン鎖、ポリメチン鎖にアルキル基、フェニル基、エナミン基、ヘテロ環置換基を有していてもよい。

メロシアニン色素は上記塩基性核の他に、例えばチオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジオン核、チアソリジンジオン核、バルビツール酸核、チアソリンチオン核、マロノニトリル核、ピラズロン核の様な酸性核を有していてもよい。これらの酸性核は更にアルキル基、アルキレン基、フェニル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルアミン基又はヘテロ環式核で置換されていてもよい。又必要ならばこれらの色素を組合わせて使用してもよい。更にアスコルビン酸誘導体、アザインデンカドミウム塩、有機スルホン酸等、例えば米国特許第 2,933,390号、同第 2,937,089号の明細書等に記載されている様な可

本発明においては、後者のカラータイプに適用した場合に特に好ましい効果を発揮する。

本発明の熱現像感光材料が、銀画像を形成する白黒タイプにおいては、基本的には支持体上の感光層中に(1)感光性ハロゲン化銀、(2)還元剤および(3)バインダー、さらに必要に応じて(4)有機銀塩が含有される。

また、色素画像を形成するカラータイプにおいては、基本的には支持体上の一つの感光層中に(1)感光性ハロゲン化銀、(2)還元剤、(3)バインダーおよび(5)色素供与物質、さらに必要に応じて(4)有機銀塩が含有される。しかしこれらは必ずしも単一の感光層中に含有させる必要はなく、例えば感光層を2層に分け、前記(1)、(2)、(3)、(4)の成分を一方側の感光層に含有させ、この感光層に隣接する他方側の層に色素供与物質(5)を含有せしめる等、相互に反応可能な状態であれば2以上の感光層に分けて含有せしめてもよい。

また、感光層を例えば、高感度層と低感度層等

視光を吸収しない超増感性添加剤を併用することができる。

これら増感色素の添加量は感光性ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ モル～1モルである。更に好ましくは、 $1 \times 10^{-4}$ モル～ $1 \times 10^{-1}$ モルである。

本発明の熱現像感光材料は、前記の如く2種類の感光性ハロゲン化銀を用いる点に特徴がある。

本発明の熱現像感光材料は、熱現像により画像を形成する感光材料であればすべてに適用できる。例えば熱現像により銀画像を形成する白黒タイプのもの、色素供与物質を有してカラータイプのものが挙げられる。この後者のカラータイプにおいては、さらに単色で例えば、ブラックの色素供与物質あるいは他の任意の単色の色素供与物質を有するモノクロ用、多色で例えば、イエロー、シアンおよびマゼンタ発色による熱現像カラー感光材料が挙げられる。そしてカラータイプにおいては、通常、発色した色素のみを受像部材に転写する方法が用いられている。

の2層以上に分割して設けてもよく、さらに他の感色性を異にする1または2以上の感光層を有してもよいし、上塗り層、下塗り層、バック層、中間層等各種の写真構成層を有していてもよい。

本発明の熱現像感光層と同様、保護層、中間層、下塗り層、バック層、その他の写真構成層についてもそれぞれの塗布液を調製し、浸漬法、エアナイフ法、カーテン塗布法または米国特許第 3,681,294号に記載のホッパー塗布法等の各種の塗布法により熱現像感光材料を作成することができる。

更に必要ならば、米国特許第 2,761,791号および英国特許第 837,095号に記載されている方法によって2層またはそれ以上を同時に塗布することもできる。

本発明の熱現像感光材料の感光層およびその他の写真構成層に用いられる成分は、支持体上に塗布され、塗布の厚みは、乾燥後 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

本発明の熱現像感光材料においては、必要に応じて感度の上昇や現像性の向上を目的として各種の有機銀塩を用いることができる。

本発明の熱現像感光材料に用いられる有機銀塩としては、特公昭 43-4921号、同 44-26582号、同 45-18416号、同 45-12700号、同 45-22185号、特開昭 49-52626号、同 52-31728号、同 52-137321号、同 52-141222号、同 53-36224号および同 53-37610号等の各公報ならびに米国特許第 3,330,633号、同第 3,794,496号、同第 4,105,451号、同第 4,123,274号、同第 4,168,980号等の各明細書中に記載されているような脂肪族カルボン酸の銀塩、例えばラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキドン酸銀、ベヘン酸銀、 $\alpha$ -(1-フェニルテトラゾールチオ)酢酸銀など、芳香族カルボン酸銀、例えば安息香酸銀、フタル酸銀など、特公昭 44-26582号、同 45-12700号、同 45-18416号、同 45-22185号、特開昭 52-31728号、同 52-137321号、特開昭 58-118638号、同 58-118639号等の各公報に記載されている

挙げられる。以上の有機銀塩のうちでもイミノ基の銀塩が好ましく、特にベンゾトリアゾール誘導体の銀塩、より好ましくはスルホベンゾトリアゾール誘導体の銀塩が好ましい。

本発明に用いられる有機銀塩は、単独でも或いは2種以上併用して用いてもよく、単独したものゝを適当な手段によりバインダー中に分散して使用に供してもよいし、また適当なバインダー中で銀塩を調製し、単独せずにそのまま使用に供してもよい。

該有機銀塩の使用量は、感光性ハロゲン化銀1モル当り0.01～500モルであることが好ましく、より好ましくは0.1モル～100モルである。

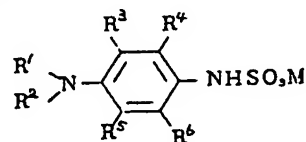
本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤は、熱現像感光材料の分野で通常用いられるものを用いることができ、例えば米国特許第 3,531,286号、同第 3,761,270号、同第 3,764,328号各明細書、また RD No. 12146、同 No. 15108、同 No. 15127および特開昭 56-27132号公報等に記載の p-フェニレンジアミン系および p-アミノフェ

ようなイミノ基の銀塩、例えばベンゾトリアゾール銀、5-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-クロロベンゾトリアゾール銀、5-メトキシベンゾトリアゾール銀、4-スルホベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール銀、5-アミノベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシベンゾトリアゾール銀、イミダゾール銀、ベンズイミダゾール銀、6-ニトロベンズイミダゾール銀、ピラゾール銀、ウラゾール銀、1,2,4-トリアゾール銀、1H-テトラゾール銀、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール銀、サッカリン銀、フタラジノン銀、フタルイミド銀など、その他2-メルカプトベンゾオキサゾール銀、メルカプトオキサジアゾール銀、2-メルカプトベンゾチアゾール銀、2-メルカプトベンズイミダゾール銀、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール銀、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン銀および5-メチル-7-ヒドロキシ-1,2,3,4,6-ペンタザインデン銀などが

ノール系現像主薬、フッスフロアミドフェノール系およびスルホンアミドフェノール系現像主薬、またヒドラゾン系発色現像主薬が挙げられる。また、米国特許第 3,342,599号、同第 3,719,492号、特開昭 53-135628号、同 54-79033号等に記載されている発色現像主薬プレカーサー等も有利に用いることができる。

特に好ましい還元剤として、特開昭 56-146133号に記載されている下記一般式(1)で表わされる還元剤が挙げられる。

一般式(1)



式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は水素原子、または置換基を有してもよい炭素原子数1～30（好ましくは1～4）のアルキル基を表わし、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  とは閉環して複素環を形成してもよい。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒド

ロキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基または置換基を有してもよい炭素原子数1～30（好ましくは1～4）のアルキル基を表わし、 $R^3$  と  $R^4$  および  $R^5$  と  $R^2$  はそれぞれ閉環して複素環を形成してもよい。Mはアルカリ金属原子、アンモニウム基、含窒素有機塩基または第4級窒素原子を含む化合物を表わす。

上記一般式(1)における含窒素有機塩基とは無機酸と塩を生成し得る塩基性を示す窒素原子を含む有機化合物であり、特に重要な有機塩基としてはアミン化合物が挙げられる。そして鎖状のアミン化合物としては第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンなどが、また環状のアミン化合物としては典型的なヘテロ環式有機塩基の例として著名なピリジン、キノリン、ピペリジン、イミダゾール等が挙げられる。その他ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アミジンなどの化合物も鎖状のアミンとして有用である。また含窒素有機塩基の塩としては上記のような有機塩基の無機酸塩（例えば

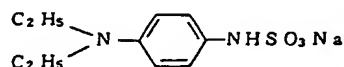
塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等）が好ましく用いられる。

一方、上記一般式における第4級窒素を含む化合物としては、4価の共有結合を有する窒素化合物の塩または水酸化物等が挙げられる。

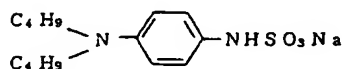
以下余白

次に、前記一般式(1)で示される還元剤の好ましい具体例を以下に示す。

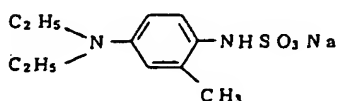
(R-1)



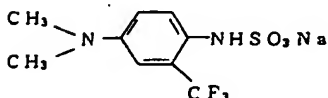
(R-2)



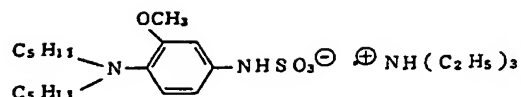
(R-3)



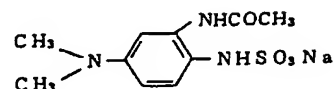
(R-4)



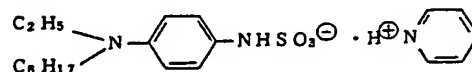
(R-5)



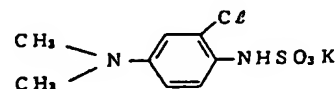
(R-6)



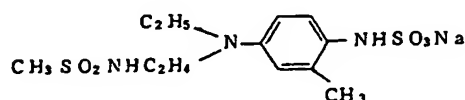
(R-7)



(R-8)

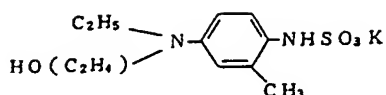


(R-9)

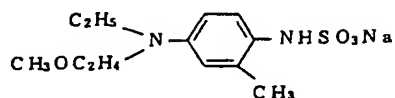




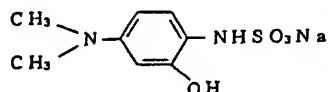
(R-10)



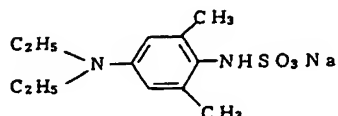
(R-11)



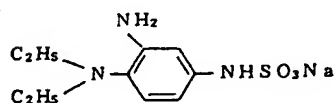
(R-12)



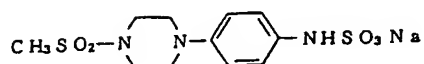
(R-13)



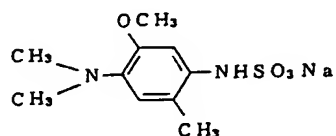
(R-14)



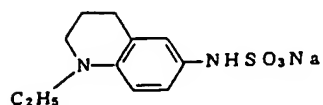
(R-20)



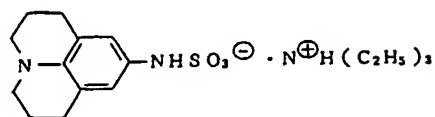
(R-21)



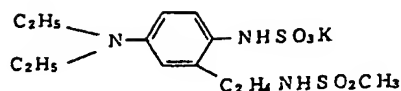
(R-22)



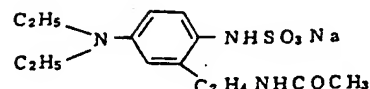
(R-23)



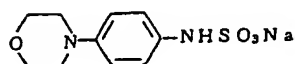
(R-15)



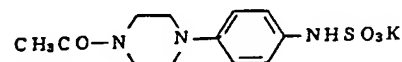
(R-16)



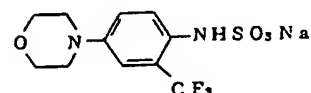
(R-17)



(R-18)



(R-19)



上記一般式(1)で表わされる還元剤は、公知の方法、例えばホイベン・バイル、メソッデン・デル・オーガニッシェン・ヘミー、バンドXI/2 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XI/2) 645-703頁に記載されている方法に従って合成できる。

一方、色素供与物質が、特開昭 57-179840号、同 58-58543号、同 59-152440号、同 59-154445号に示されるような酸化により色素を放出する化合物、酸化により色素放出能力を失う化合物、還元により色素を放出する化合物である場合、あるいは色素供与物質を含有しないで銀画像のみを得る場合には、以下に述べるような還元剤を用いることもできる。

例えば、フェノール類(例えば p-フェニルフェノール、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、N-メチル-p-アミノフェノール等)、スルホンアミドフェノール類[例えば 4-ベンゼンスルホンアミドフ

フェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジブプロモ-4-(p-トルエンスルホンアミド)フェノール等)、またはポリヒドロキシベンゼン類(例えばヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、カルボキシヒドロキノン、カテコール、3-カルボキシカテコール等)、ナフトール類(例えば $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、4-アミノナフトール、4-メトキシナフトール等)、ヒドロキシビナフチル類およびメチレンビスナフトール類[例えば1,1'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフチル、6,6'-ジブプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジニトロ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、4,4'-ジメトキシ-1,1'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン等)、メチレンビスフェノール類[例えば1,1-ビス(2-

ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、2,6-メチレンビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4-メチルフェノール、 $\alpha$ -フェニル- $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、 $\alpha$ -フェニル- $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1,5,5-テトラキス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2,4-エチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロ

パン等)、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラズロン類、ヒドラゾン類およびパラフェニレンジアミン類が挙げられる。

これら還元剤は単独、或いは2種以上組合せて用いることもできる。還元剤の使用量は、使用される感光性ハロゲン化銀の種類、有機酸銀塩の種類およびその他の添加剤の種類などに依存するが、通常は感光性ハロゲン化銀1モルに対して0.01~1500モルの範囲であり、好ましくは0.1~200モルである。

本発明の熱現像感光材料に用いられるバインダーとしては、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびフタル化ゼラチン等の合成或いは天然の高分子物質を1又は2以上組合せて用いることができる。特に、ゼラチンまたはその誘導体とポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーとを併用することは好ましく、より

好ましくは特願昭58-104249号に記載の以下の如きバインダーである。

このバインダーは、ゼラチン及びビニルピロリドン重合体を含むものである。ビニルピロリドン重合体はビニルピロリドンの単一重合体であるポリビニルピロリドンであってもよいし、ビニルピロリドンと共重合可能な他のモノマーの1又は2以上との共重合体(グラフト共重合体を含む。)であってもよい。これらのポリマーはその重合度に関係なく用いることができる。ポリビニルピロリドンは置換ポリビニルピロリドンであってもよく、好ましいポリビニルピロリドンは分子量

1,000~400,000のものである。ビニルピロリドンと共重合可能な他のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸及びそのアルキルエステルの如き(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルアルコール類、ビニルイミダゾール類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルカルビノール類、ビニルアルキルエーテル類等のビニル系モノマー等が挙げられるが、組成比の少なくとも20%(重量%、

以下同じ)はポリビニルピロリドンであることが好ましい。かかる共重合体の好ましい例はその分子量が5,000~400,000のものである。

ゼラチンは石灰処理によるものでも酸処理によるものでもよく、オセインゼラチン、ビッグスキンゼラチン、ハイドゼラチン又はこれらをエステル化、フェニルカルバモイル化等とした変性ゼラチンであってもよい。

上記バインダーにおいて、全バインダー量に対しゼラチンが10~90%であることが好ましく、より好ましくは20~60%であり、ビニルピロリドンが5~90%であることが好ましく、より好ましくは10~80%である。

上記バインダーは、他の高分子物質を含有してもよく、ゼラチン及び分子量1,000~400,000のポリビニルピロリドンと他の1又は2以上の高分子物質との混合物、ゼラチン及び分子量5,000~400,000のビニルピロリドン共重合体と他の1又は2以上の高分子物質との混合物が好ましい。用いられる他の高分子物質としては、ポリビニルア

ルコール、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエステルや、或いはセルロース誘導体等のタンパク質や、デンプン、アラビアゴム等の多糖類のような天然物質が挙げられる。これらは0~85%、好ましくは0~70%含有されてもよい。

なお、上記ビニルピロリドン重合体は架橋ポリマーであってもよいが、この場合、支持体上に塗布した後に架橋させること(自然放置による架橋反応の進行の場合を含む)が好ましい。

バインダーの使用量は、通常一層当たり1gに対して0.05g~50gであり、好ましくは0.1g~10gである。

本発明の熱現像感光材料に用いられる支持体としては、例えばポリエチレンフィルム、セルロースアセテートフィルムおよびポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニル等の合成プラスチックフィルム、並びに写真用原紙、印刷用紙、バライタ紙およびレジンコート紙等の紙支持体、

並びに上記の合成プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体等が挙げられる。

本発明の熱現像感光材料には、上記各成分以外に必要に応じ各種添加剤を添加することができる。例えば現像促進剤としては、米国特許第3,220,840号、同第3,531,285号、同第4,012,260号、同第4,060,420号、同第4,088,496号、同第4,207,392号各明細書、RDN No. 15733、同No. 15734、同No. 15776、特開昭56-130745号、同56-132332号等に記載された尿素、グアニジウムトリクロアセテート等のアルカリ放出剤、特公昭45-12700号記載の有機酸、米国特許第3,667,959号記載の-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-基を有する非水性極性溶媒化合物、米国特許第3,438,776号記載のメルトフォーマー、米国特許第3,666,477号、特開昭51-19525号に記載のポリアルキレングリコール類等がある。また色調剤としては、例えば特開昭46-4928号、同46-6077号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-107727号、同50-2524号、同50-67132号、同50-67641号、同

50-114217号、同52-33722号、同52-99813号、同53-1020号、同53-55115号、同53-76020号、同53-125014号、同54-156523号、同54-156524号、同54-156525号、同54-156526号、同55-4060号、同55-4061号、同55-32015号等の公報ならびに西独特許第2,140,406号、同第2,147,063号、同第2,220,618号、米国特許第3,080,254号、同第3,847,612号、同第3,782,941号、同第3,994,732号、同第4,123,282号、同第4,201,582号等の各明細書に記載されている化合物であるフトラジノン、フタルイミド、ピラソロン、キナゾリノン、N-ヒドロキシナフタルイミド、ベンツオキサジン、ナフトオキサジンジオン、2,3-ジヒドロフトラジンジオン、2,3-ジヒドロ-1,3-オキサジン-2,4-ジオン、オキシピリジン、アミノピリジン、ヒドロキシキノリン、アミノキノリン、イソカルボスチリル、スルホンアミド、2H-1,3-ベンゾチアジン-2,4-(3H)ジオン、ベンゾトリアジン、メルカプトトリアゾール、ジメルカプトテトラゼン、フタル

酸、ナフタル酸、フタルアミン酸等があり、これらの1つまたは、それ以上とイミダゾール化合物との混合物、またフタル酸、ナフタル酸等の酸または酸無水物の少なくとも1つおよびフトラジン化合物の混合物、さらには、フトラジンとマレイン酸、イタコン酸、キノリン酸、ゲンチジン酸等の組合せ等を挙げることができる。また、特開昭58-189628号、同58-193460号公報に記載された、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール類、3-アシルアミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール類も有効である。

またさらに、カブリ防止剤としては、例えば、特公昭47-11113号、特開昭49-90118号、同49-10724号、同49-97613号、同50-101019号、同49-130720号、同50-123331号、同51-47419号、同51-57435号、同51-78227号、同51-104338号、同53-19825号、同53-20923号、同51-50725号、同51-3223号、同51-42529号、同51-81124号、同54-51821号、同55-93149号等の公報、ならびに英国特許第1,455,271号、米国特許第3,885,968号、同第

3,700,457号、同第4,137,079号、同第4,138,265号、西独特許第2,617,907号等の各明細書に記載されている化合物である第2水銀塩、或いは酸化剤（例えば、N-ハロゲンアセトアミド、N-ハロゲンコハク酸イミド、過塩素酸およびその塩類、無機過酸化物、過硫酸塩等）、或いは、酸およびその塩（例えば、スルフィン酸、ラウリン酸リチウム、ロジン、ジテルペン酸、チオスルホン酸等）、或いはイオウ含有化合物（例えば、メルカプト化合物放出性化合物、チオウラシル、ジスルフィド、イオウ単体、メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、チアゾリンチオン、ポリスルフィド化合物等）、その他、オキサゾリン、1, 2, 4-トリアゾール、フタルイミド等の化合物が挙げられる。さらに別のカブリ防止剤として特開昭59-111636号に記載されているチオール（好ましくはチオフェノール化合物）化合物も有効である。

また、他のカブリ防止剤としては、特開昭59-56506号に記載のハイドロキノン誘導体（例えば、ジメチルオクチルハイドロキノン、ドデカニルハ

イドロキノン等）や特開昭59-66380号に記載のハイドロキノン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体（例えば、4-スルホベンゾトリアゾール、5-カルボキシベンゾトリアゾール等）との併用が好ましく用いることができる。

また安定剤として特に処理後のプリントアウト防止剤を同時に用いてもよく、例えば特開昭48-45228号、同50-119624号、同50-120328号、同53-46020号公報等に記載のハロゲン化炭化水素類、具体的にはテトラプロモエタン、トリプロモエタノール、2-プロモ-2-トリルアセトアミド、2-プロモ-2-トリルスルホニルアセトアミド、2-トリプロモメチルスルホニルベンゾチアゾール、2, 4-ビス（トリプロモメチル）-6-メチルトリアジンなどがあげられる。

また特公昭46-5393号、特開昭50-54329号、同50-77034号各公報記載のように含イオウ化合物を用いて後処理を行なってもよい。

さらには、米国特許第3,301,678号、同第3,506,444号、同第3,824,103号、同第3,844,788号

各明細書に記載のイソチウロニウム系スタビライザーブレカーサー、また米国特許第3,669,670号、同第4,012,260号、同第4,060,420号明細書等に記載されたアクチベータースタビライザーブレカーサー等を含してもよい。

また、ショ糖、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等の水放出剤を用いてもよく、さらにまた、特開昭56-132332号のように水を供給し熱現像を行なってもよい。

本発明の熱現像感光材料には、さらに上記成分以外に必要な応じて、ハレーション防止染料、蛍光増白剤、硬膜剤、帯電防止剤、可塑剤、延展剤等各種の添加剤、塗布助剤等を添加することができる。

本発明の熱現像感光材料がカラータイプである場合、色素供与物質が用いられる。

以下、本発明に用いることのできる色素供与物質について説明する。色素供与物質としては、感光性ハロゲン化銀及び／又は必要に応じて用いられる有機銀塩の還元反応に関与し、その反応の関

酸として拡散性の色素を形成または放出できるものであれば良く、その反応形態に応じて、正の関数に作用するネガ型の色素供与物質（すなわち、ネガ型のハロゲン化銀を用いた場合にネガの色素画像を形成する）と負の関数に作用するポジ型の色素供与物質（すなわち、ネガ型のハロゲン化銀を用いた場合にポジの色素画像を形成する）に分類できる。ネガ型の色素供与物質はさらに以下のように分類される。

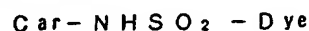
以下余白

ネガ型色素供与物質

- 酸化されると拡散性色素を放出する化合物
- 還元性色素放出化合物
- 還元剤とのカップリング反応により
- 拡散性色素を形成する化合物
- カップリング色素
- カップリング色素
- 放出型化合物
- 形成型化合物

各々の色素供与物質についてさらに説明する。  
還元性色素放出化合物としては、例えば一般式（2）で示される化合物が挙げられる。

一般式（2）



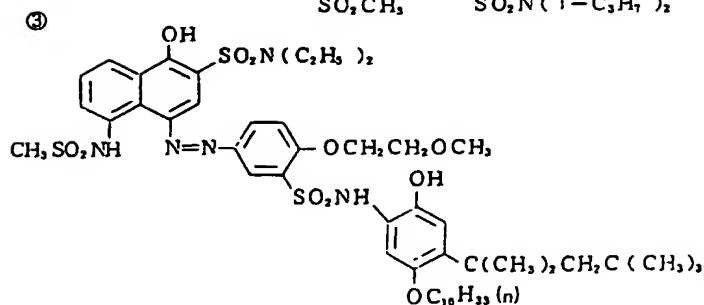
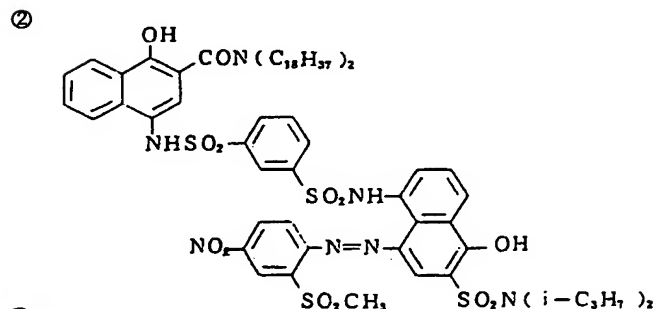
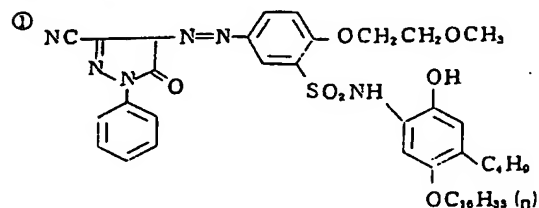
式中Carは、感光性ハロゲン化銀及び／又は必要に応じて用いられる有機銀塩の還元に関し、酸化され色素を放出する還元性の基質（所謂キャリアー）であり、Dyeは拡散性の色素残基である。

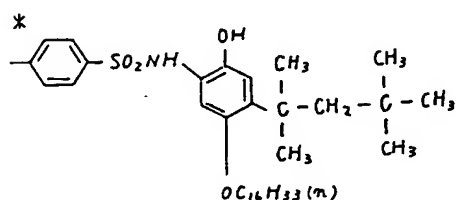
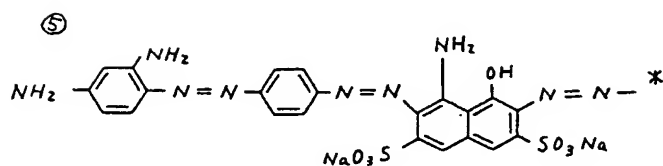
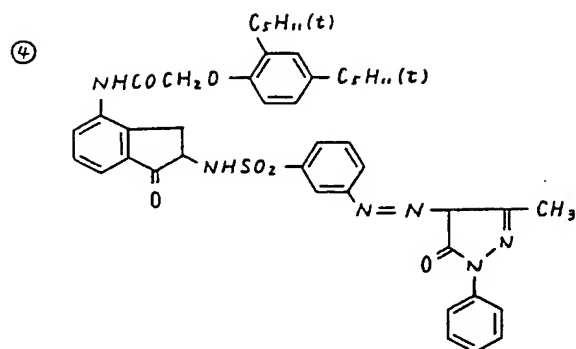
上記の還元性色素放出化合物の具体例としては、特開昭 57-179840号、同 58-116537号、同 59-60434号、同 59-65839号、同 59-71046号、同 59-87450号、同 59-88730号、同 59-123837号、同 59-1650

54号、同 59-165055号各明細書等に記載されており、例えば以下の化合物が挙げられる。

以下余白

例示色素供与物質



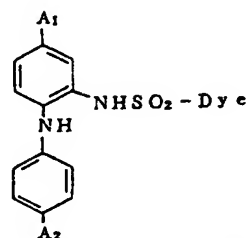


り、還元剤の酸化体との反応によりCp<sub>1</sub>とJとの結合が開裂する。n<sub>1</sub>は0又は1を表わし、Dyeは一般式(2)で定義されたものと同義である。またCp<sub>1</sub>はカップリング色素放出型化合物を非拡散性にする為に各種のバラスト基で置換されていることが好ましく、バラスト基としては用いられる感光材料の形態に応じて炭素原子数8個以上(より好ましくは12個以上)の有機基、又はスルホ基、カルボキシ基等の親水性基、或いは8個以上(より好ましくは12個以上)の炭素原子とスルホ基、カルボキシ基等の親水性基を共に有する基である。別の特に好ましいバラスト基としてはポリマー鎖を挙げることができる。

上記の一般式(4)で示される化合物の具体例としては、特開昭57-186744号、同57-122596号、同57-160698号、同59-174834号、同57-224883号、同59-159159号、特開昭59-104901号各明細書に記載されており、例えば以下の化合物が挙げられる。

別の還元性色素放出化合物としては例えば一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

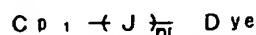
一般式(3)



式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は各々水素原子、ヒドロキシ基又はアミノ基を示し、Dyeは一般式(2)で示されたDyeと同義である。上の化合物の具体例は特開昭59-124329号に示されている。

カップリング色素放出型化合物としては、一般式(4)で示される化合物が挙げられる。

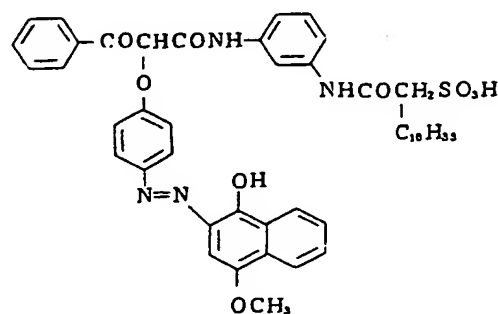
一般式(4)



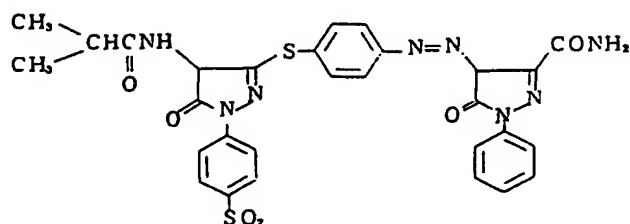
式中、Cp<sub>1</sub>は還元剤の酸化体と反応して拡散性の色素を放出することができる有機基(いわゆるカラー残基)であり、Jは2価の結合基である。

例示色素供与物質

⑥

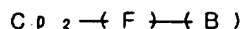


⑦



カップリング色素形成型化合物としては、一般式(5)で示される化合物が挙げられる。

一般式(5)



式中、 $Cp_2$ は還元剤の酸化体と反応(カップリング反応)して拡散性の色素を形成することができる有機基(いわゆるカブラー残基)であり、 $F$ は二価の結合基を表わし、 $B$ はバラスト基を表わす。

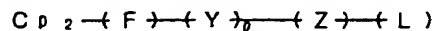
$Cp_2$ で表わされるカブラー残基としては形成される色素の拡散性の為にその分子量が700以下が好ましく、より好ましくは500以下である。

また、バラスト基は一般式(4)で定義されたバラスト基と同じバラスト基が好ましく、特に8個以上(より好ましくは12個以上)の炭素原子とスルホ基、カルボキシ基等の親水性基を共に有する基が好ましく、さらにポリマー鎖がより好ましい。

このポリマー鎖を有するカップリング色素形成型化合物としては、一般式(6)で表わされる単

量体から誘導される繰り返し単位を有するポリマーが好ましい。

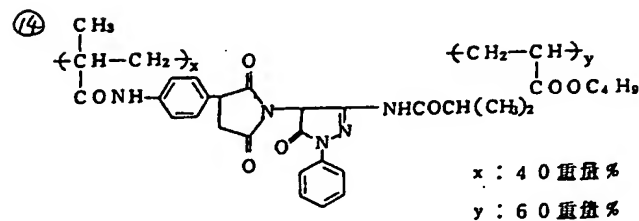
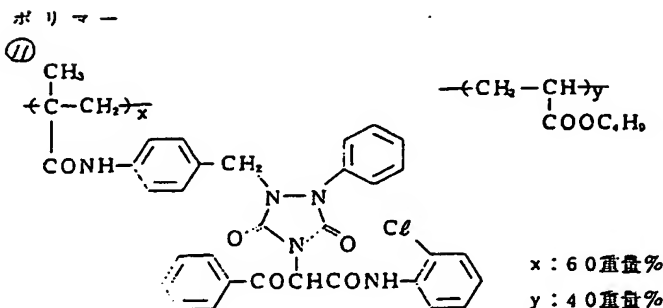
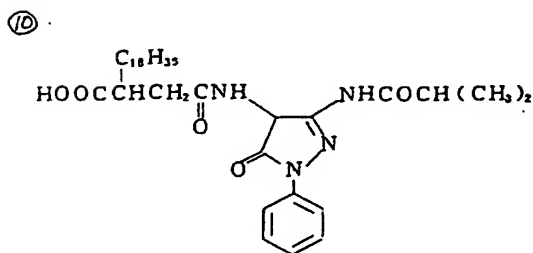
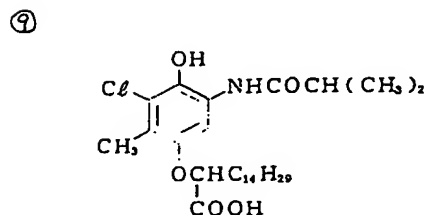
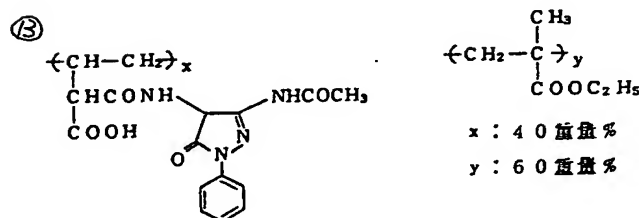
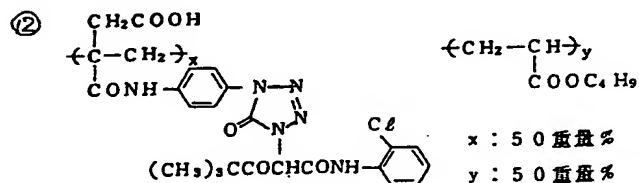
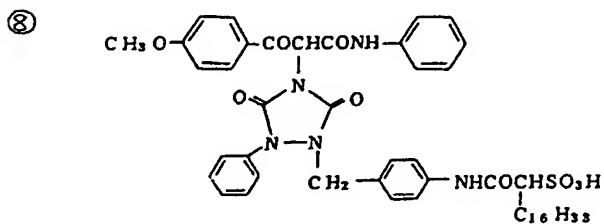
一般式(6)

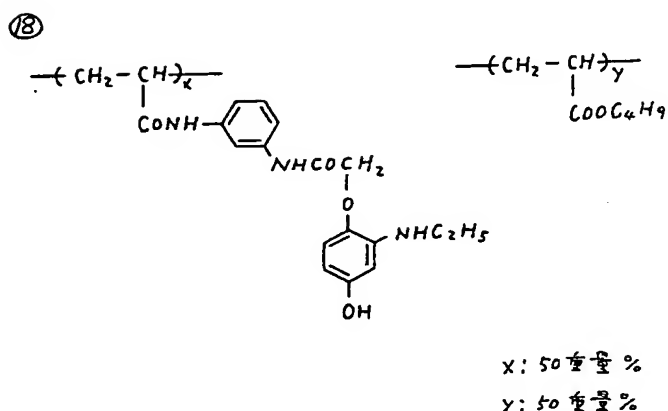
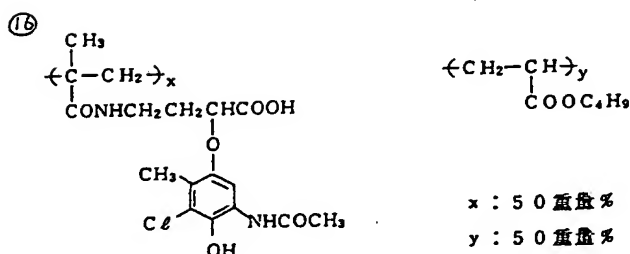
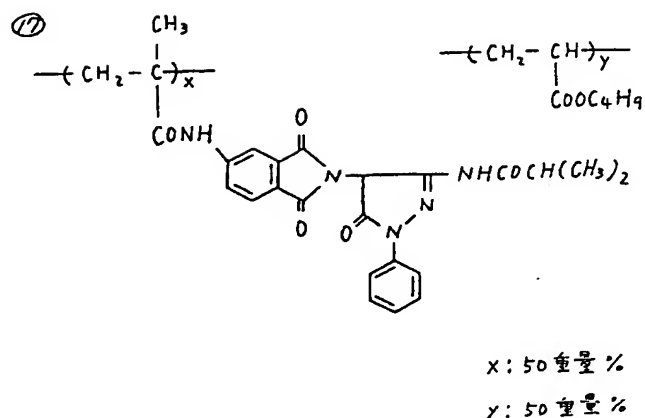
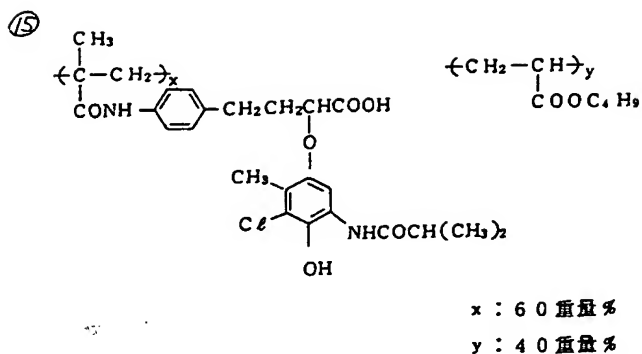


式中、 $Cp_2$ 、 $F$ は一般式(5)で定義されたものと同義であり、 $Y$ はアルキレン基、アリレン基又はアラルキレン基を表わし、 $2$ は0または1を表わし、 $Z$ は2価の有機基を表わし、 $L$ はエチレン性不飽和基又はエチレン性不飽和基を有する基を表わす。

一般式(5)及び(6)で表わされるカップリング色素形成型化合物の具体例としては、特開昭59-124339号、同59-181345号、特願昭58-109293号、同59-179657号、同59-181604号、同59-182506号、同59-182507号の各明細書等に記載されており、例えば以下の化合物が挙げられる。

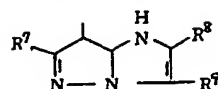
例示色素供与物質



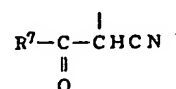


上述の一般式(4)、(5)及び(6)において、Cp<sub>1</sub>又はCp<sub>2</sub>で定義されるカブラー残基について更に詳述すると、下記一般式で表わされる基が好ましい。

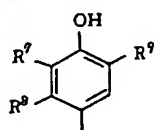
一般式(13)



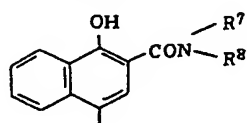
一般式(14)



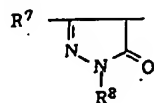
一般式(7)



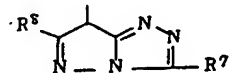
一般式(8)



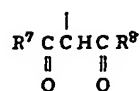
一般式(9)



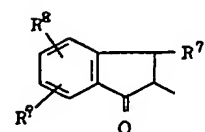
一般式(10)



一般式(15)

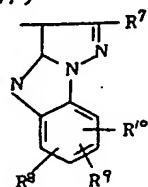


一般式(16)

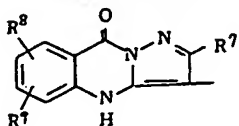


以下余白

一般式(11)



一般式(12)





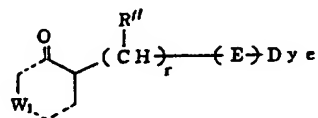
式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基、スルホ基又は複素環残基を表わし、これらはさらに水酸基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、イミド基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

これらの置換基は  $Cr_1$  及び  $Cr_2$  の目的に応じて選択され、前述の如く  $Cr_1$  においては置換基の一つはパラスト基であることが好ましく、 $Cr_2$  においては形成される色素の拡散性を高めるために分子量が 700 以下、より好ましくは 500

以下になるよう置換基が選択されることが好ましい。

ボジ型の色素供与物質としては、例えば下記一般式(17)で表わされる酸化性色素放出化合物がある。

一般式(17)



式中、 $W_1$  はキノン環(この環上に置換基を有していても良い)を形成するのに必要な原子の集まりを表わし、 $R''$  はアルキル基又は水素原子を

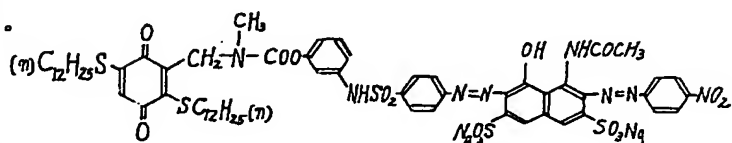
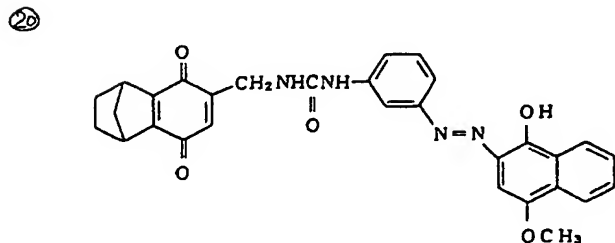
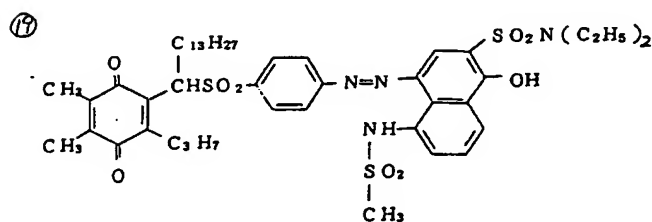
表わし、 $E$  は  $-N-\overset{R^{12}}{\underset{O}{\parallel}}C-(R^{13})-$  (式中  $R^{12}$  はアル

キル基又は水素原子を表わし、 $R^{13}$  は酸素原子又

は  $-N-$  を表わす。)又は  $-SO_2-$  を表わし、 $r$  は 0 又は 1 を表わし、 $Dye$  は一般式(2)で定

義されたものと同義である。この化合物の具体例②①は特開昭 59-166954号、同 59-154445号等の明細書に記載されており、例えば以下の化合物がある。

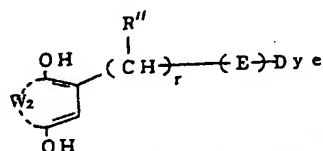
例示色素供与物質



以下余白

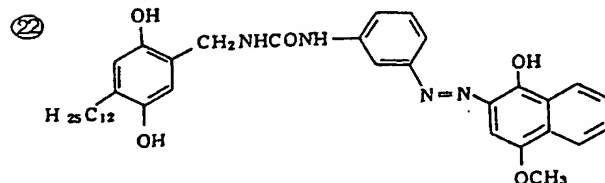
別のポジ型色素供与物質としては、下記一般式 (18) で表わされる化合物で代表される酸化されると色素放出能力を失う化合物がある。

一般式 (18)



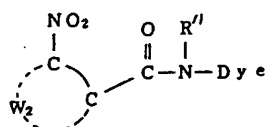
式中  $W_2$  はベンゼン環（環上に置換基を有していても良い）を形成するのに必要な原子の集まりを表わし、 $R''$ 、 $r$ 、 $E$ 、 $Dye$  は一般式 (17) で定義されたものと同義である。この化合物の具体例は特開昭 59-124329号、同 59-154445号等の明細書に記載されており、例えば以下の化合物がある。

例示色素供与性物質



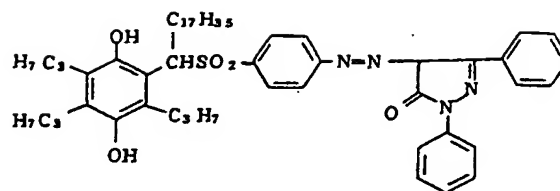
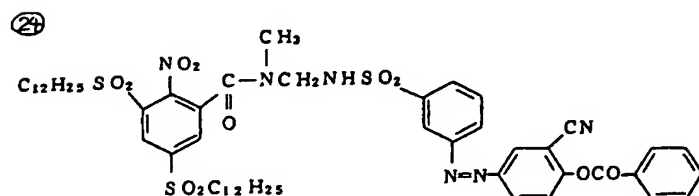
さらに別のポジ型色素供与物質としては、下記一般式 (19) で表わされる化合物が挙げられる。

一般式 (19)

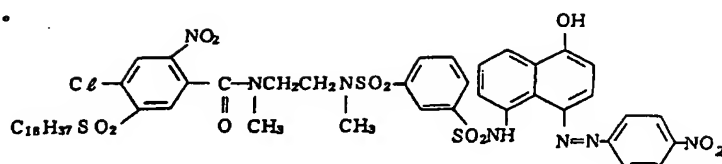


上式において、 $W_2$ 、 $R''$ 、 $Dye$  は一般式 (18) において定義されたものと同義である。この化合物の具体例は特開昭 59-154445号等に記載されており、例えば以下の化合物がある。

例示色素供与物質



以下余白



以下余白

上述の一般式(2)、(3)、(4)、(17)(18)及び(19)においてDyeで表わされる拡散性色素の残基についてさらに詳述する。拡散性色素の残基としては、色素の拡散性の為に分子量が800以下、より好ましくは600以下であることが好ましく、アゾ色素、アソメチン色素、アントラキノ色素、ナフトキノ色素、スチリル色素、ニトロ色素、キノリン色素、カルボニル色素、フタロシアニン色素等の残基が挙げられる。これらの色素残基は、熱現像時或いは転写時に複色可能な一時短波化された形でもよい。また、これらの色素残基は画像の耐光性を上げる目的で、例えば特開昭59-48765号、同59-124337号に記載されているキレート可能な色素残基も好ましい一形態である。

これらの色素供与物質は単独で用いてもよいし、2つ以上用いてもよい。その使用量は限定的でなく、色素供与物質の種類、単用かまたは2種以上の併用使用か、或いは本発明の感光材料の写真構成層が単層かまたは2層以上の重層か等に応じて

決定すればよいが、例えばその使用量は1 $\mu$ 当たり0.005g~50g、好ましくは0.1g~10g用いることができる。

本発明に用いる色素供与物質を熱現像感光材料の写真構成層に含有せしめる方法は任意であり、例えば低沸点溶媒(メタノール、エタノール、酢酸エチル等)または高沸点溶媒(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート等)に溶解した後、超音波分散するか、あるいはアルカリ水溶液(例えば、水酸化ナトリウム10%水溶液等)に溶解した後、塩酸(例えば、塩酸または硝酸等)にて中和して用いるか、あるいは適当なポリマーの水溶液(例えば、ゼラチン、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン等)と共にボールミルを用いて分散させた後、使用することができる。

本発明の熱現像感光材料には、種々の露光手段を用いることができる。潜像は可視光を含む幅射線の画像状露光によって得られる。一般には通常のカラープリントに使用される光源、例えばタン

グステンランプ、水銀灯、キセノンランプ、レーザー光線、CRT光線等を光源として用うことができる。

加熱手段は、通常の熱現像感光材料に適用し得る方法がすべて利用でき、例えば加熱されたブロックないしプレートに接触させたり、熱ローラーや熱ドラムに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させたり、あるいは高周波加熱を用いたり、さらには、本発明の感光材料中もしくは熱転写用受像部材中に導電性層を設け、通電や強磁界によって生ずるジュール熱を利用することもできる。加熱パターンは特に制限されることはなく、あらかじめ予熱(プレヒート)した後、再度加熱する方法をはじめ、高温で短時間、あるいは低温で長時間、連続的に上昇、下降あるいは繰り返えし、さらには不連続加熱も可能ではあるが、簡便なパターンが好ましい。また露光と加熱が同時に進行する方式であってもよい。

本発明の熱現像感光材料が銀画像を形成する白黒タイプの場合、熱現像感光材料を像様露光した

後、通常80℃~250℃、好ましくは100℃~200℃の温度範囲で、1秒間~240秒間、好ましくは1.5秒間~120秒間加熱されるだけで現像される。また、露光前に70℃~200℃の温度範囲で予備加熱を施してもよい。

銀画像が形成された熱現像感光材料は、そのまま展示、保存することができるが、より長期間の保存を要求する場合、好ましくは未反応銀塩が除去される。

未反応銀塩の除去は、通常の湿式写真方式で用いられる漂白浴、定着浴あるいは漂白定着浴(例えば、特開昭50-54329号、同50-77034号、同51-328号、同51-80226号などの処理)が利用できるが、特開昭59-136733号、リサーチディスクロージャーNo.16407、同No.16408、同No.16414に記載されているような漂白定着シートを用いることもできる。

また、本発明の好ましい態様である熱現像感光材料が色素供与物質を用いるカラータイプの場合、後述する受像部材と露光済の本発明の熱現像感光

材料の感光層側が積重の関係にあるようにして、通常80℃～200℃、好ましくは120℃～170℃の温度範囲で、1秒間～180秒間、好ましくは1.5秒間～120秒間加熱することにより、発色現象と同時に受像部材に転写される。また、露光前に70℃～180℃の温度範囲で予備加熱を施してもよい。

本発明に用いられる受像部材は、熱現像により放出乃至形成された色素を受容する機能を有すればよく、色素拡散転写型感光材料に用いられる媒染剤や特開昭 57-207250号等に記載されたガラス転移温度が40℃以上、250℃以下の耐熱性有機高分子物質で形成されることが好ましい。

前記媒染剤の具体的な例としては、含窒素二級、三級アミン類、含窒素複素環化合物、これらの四級カチオン性化合物、米国特許第 2,548,564号、同 2,484,430号、同 3,148,061号、同 3,756,814号に開示されているビニルピリジンポリマーおよびビニルピリジニウムカチオンポリマー、米国特許第 2,675,316号に開示されているジアルキルア

ミノ基を含むポリマーである。アンモニウム塩を含むポリマーとしては、例えばポリスチレン- $\text{CO}-\text{N}, \text{N}, \text{N}$ -トリ- $n$ -ヘキシル- $\text{N}$ -ビニルベンジルアンモニウムクロライドで、スチレンとビニルベンジルアンモニウムクロライドの比率は、 $1:4 \sim 4:1$ 、好ましくは  $1:1$  である。

典型的な色素拡散転写用の受像層はアンモニウム塩を含むポリマーをゼラチンと混合して支持体上に塗布することにより得られる。

前記耐熱性有機高分子物質の例としては、分子量 2,000~85,000のポリスチレン、炭素数4以下の置換基をもつポリスチレン誘導体、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルベンゼン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾル、ポリアリルベンゼン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアチラールなどのポリアセタール類、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ポリ三塩化フッ化エチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ-N, N-ジメチルアクリルアミド、p-シアノフェニル基、ペンタクロロフェ

ミノ基を含むポリマー、米国特許第 2,882,156号に開示されているアミノグアニジン誘導体、特開昭 54-137333号に記載の共有結合性の反応性ポリマー、米国特許第 3,625,694号、同 3,859,096号、英国特許第 1,277,453号、同 2,011,012号に開示されているゼラチンなどと架橋可能な媒染剤、米国特許第 3,958,995号、同 2,721,852号、同 2,798,063号に開示されている水性ゾル型媒染剤、特開昭 50-61228号に開示されている水不溶性媒染剤、米国特許第 3,788,855号、西独特許出願（O L S）第 2,843,320号、特開昭 53-30328号、同 52-155528号、同 53-125号、同 53-1024号、同 54-74430号、同 54-124726号、同 55-22766号、米国特許第 3,642,482号、同 3,488,706号、同 3,557,066号、同 3,271,147号、同 3,271,148号、特公昭 55-29418号、同 56-36414号、同 57-12139号、R D 12045（1974年）に開示されている各種媒染剤をあげることができる。

特に有用な媒染剤はアンモニウム塩を含むポリマーで、米国特許第 3,709,690号に記載の四級ア

ニル基および 2, 4-ジクロロフェニル基をもつポリアクリレート、ポリアクリルクロロアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリ-tert-ブチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリ-2-シアノエチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリスルホン、ビスフェノール A ポリカーボネート等のポリカーボネート類、ポリアンヒドライド、ポリアミド類並びにセルロースアセテート類等があげられる。また、ポリマー・ハンドブック第 2 版 (Polymer Handbook 2nd ed.)、ジェイ・ブランドラップ、イー・エイチ・インマーグット編 (J. Brandrup, E. H. Immergut)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ出版 (John Wiley & Sons) に記載されているガラス転移温度 40℃以上の合成ポリマーも有用である。これ

らの高分子物質は、単独で用いられても、また複数を組み合わせて共重合体として用いてもよい。

特に有用なポリマーとしては、トリアセテート、ジアセテートなどのセルロースアセテート、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸、フルオレンジプロピルアミンとアジピン酸、ヘキサメチレンジアミンとジフェン酸、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸などの組み合わせによるポリアミド、ジエチレングリコールとジフェニルカルボン酸、ビス- $\alpha$ -カルボキシフェノキシブタンとエチレングリコールなどの組み合わせによるポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニルがあげられる。これらのポリマーは改質されたものであってもよい。たとえば、シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸、メトキシポリエチレングリコール、1, 2-ジカルボメトキシ-4-ベンゼンスルホン酸などを改質剤として用いたポリエチレンテレフタレートも有効である。これらのうち特に好ましくは、特願昭58-9

7907号に記載のポリ塩化ビニルよりなる層及び特願昭58-128600号に記載のポリカーボネートと可塑剤よりなる層が挙げられる。

上記のポリマーは適当な溶剤に溶かして支持体上に塗布して受像層とするか、あるいは上記ポリマーより成るフィルム状受像層を支持体にラミネートして用いられるか、または支持体上に塗布することなく、上記ポリマーより成る部材（例えばフィルム）単独で受像層を構成すること（受像層支持体兼用型）もできる。

さらに受像層としては、透明支持体上の受像層の上にゼラチン分散した二酸化チタン等を含む不透明化層（反射性層）を設けて構成することもできる。この不透明化層は、転写色画像を受像層の透明支持体側から見ることにより反射型の色像が得られる。

以下余白

#### 〔発明の具体的実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれらに限定されるものではない。

#### 実施例-1

##### 〔平板状沃臭化銀乳剤の調製〕

粒子の粒径、アスペクト比、沃化銀含有率の組み合わせの異なる6種類の平板状ハロゲン化銀粒子を含有する沃臭化銀乳剤（No. 1～6）を下記の方法により調製した。

臭化カリウムを含有する55℃の2%ゼラチン溶液（A液）に溶液を攪拌しながら、硝酸銀溶液を10秒間にわたり添加した（硝酸銀の合計使用量の5%を消費した）。

次いで、ダブルジェット法により、沃化カリウムと臭化カリウムをそれぞれ所定濃度で含有する水溶液（B液）と硝酸銀溶液（C液）とを同時に、pBrを一定に保ちつつ、加速された流速で添加した。調製する乳剤粒子の形状と粒径と粒子厚みの比（アスペクト比）はpBr及び（B）液と

（C）液の添加速度を制御することで調節した。このようにしてアスペクト比及び沃化銀含有率が異なる平板状ハロゲン化銀乳剤を調製した。これらの乳剤をそれぞれ水洗、脱塩した。

各乳剤の収量は800mlであった。（銀1モルを含有している）。

このようにして調製したNo. 1～6の各乳剤の粒径、アスペクト比と沃化銀含有率、さらにそれぞれの（B）液中の沃化カリウム濃度、臭化カリウム濃度を下記表-1に示す。

以下余白

表-1

乳剤 No.	粒径	アス ベク ト比	(B) 液濃度 沃化銀含 (g/500 ml)		
			有率	沃化 カリ ウム	臭化 カリ ウム
1	0.6 $\mu$ m	12	5モル%	8.3	140
2	0.6 $\mu$ m	12	10モル%	16.6	140
3	0.6 $\mu$ m	12	15モル%	24.9	140
4	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	33.2	130
5	0.8 $\mu$ m	14	10モル%	16.6	140
6	0.8 $\mu$ m	14	20モル%	33.2	130

## 〔沃臭化銀乳剤の調製〕

沃化銀含有率の異なる8種類の感光性ハロゲン化銀を含有するハロゲン化銀乳剤 (No. 7~14) を下記の方法により調製した。

50℃において、特開昭57-92523号、同57-92524号明細書に示される混合攪拌機を用いて、オセインゼラチン20g、蒸留水1000ml及びアンモニアを溶解させた(A)液に沃化カリウムと臭化カリウムを所定濃度(乳剤7用では沃化カリウム0.83g、臭化カリウム131g、乳剤8用では沃化カリウム1.66g、臭化カリウム131g、乳剤9用では沃化カリウム6.64g、臭化カリウム131g、乳剤10用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤11用では沃化カリウム19.9g、臭化カリウム125g、乳剤12用では沃化カリウム33.2g、臭化カリウム119g、乳剤13用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤14用では沃化カリウム33.2g、臭化カリウム119g)、で含有している水溶液500mlの(B)液と硝酸銀1モルとアンモニアを含有している水溶液500mlの(C)液とを同時にpAgを一定に保ちつつ添加した。調製する乳剤粒子の形状と平均粒径は、pH、pAg及び(B)液と(C)液の添加速度を制御することで調節した。このようにして、正8面体の同一形状で沃化銀含有率が異なる乳剤を調製した。(それぞれの乳剤の単分散性は9%であった)これらの乳剤をそれぞれ水洗、脱塩した。各乳剤固の収量は800mlであった。

このようにして調製したNo. 7~14の各乳剤の平均粒径と沃化銀含有率を下記表-2に示す。

表-2

乳剤No.	平均粒径	沃化銀含有率
7	0.3 $\mu$ m	0.5モル%
8	0.3 $\mu$ m	1モル%
9	0.3 $\mu$ m	4モル%
10	0.3 $\mu$ m	7モル%
11	0.3 $\mu$ m	12モル%
12	0.3 $\mu$ m	20モル%
13	0.5 $\mu$ m	7モル%
14	0.5 $\mu$ m	20モル%

## 〔コア/シェル型沃臭化銀乳剤の調製〕

沃化銀含有率及び平均粒径の異なる6種類のコア/シェル型乳剤 (No. 15~20) を下記の方法により調製した。

50℃において、特開昭57-92523号、同57-92524号明細書に示される混合攪拌機を用いて、オセインゼラチン20g、蒸留水1000ml及びアンモニアを溶解させた(A)液に沃化カリウムと臭化カリウムを所定濃度(乳剤15用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤16用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤17用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤18用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤19用では沃化カリウム33.2g、臭化カリウム119g、乳剤20用では沃化カリウム33.2g、臭化カリウム119g)で含有している水溶液500mlの(B)液と硝酸銀1モルとアンモニアを含有している水溶液500mlの(C)液とを同時にpAgを一定に保ちつつ添加した。調製するコア乳剤の粒子の形状とサイズはpH、pAg及び(B)液及び(C)液の添加速度を制御することで調節した。このようにして、正8面体の同一形状で平均粒径及び沃化銀含有率の異なるコア乳剤を調製した。(それぞれのコア乳剤の単分散性は8%であった。)

次に上記の得られたハロゲン化銀粒子をコアとしてこれに上記の方法と同様(但し、(B)液の各沃化カリウム濃度と臭化カリウム濃度は乳剤

リウムを所定濃度(乳剤15用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤16用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤17用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤18用では沃化カリウム11.6g、臭化カリウム131g、乳剤19用では沃化カリウム33.2g、臭化カリウム119g、乳剤20用では沃化カリウム33.2g、臭化カリウム119g)で含有している水溶液500mlの(B)液と硝酸銀1モルとアンモニアを含有している水溶液500mlの(C)液とを同時にpAgを一定に保ちつつ添加した。調製するコア乳剤の粒子の形状とサイズはpH、pAg及び(B)液及び(C)液の添加速度を制御することで調節した。このようにして、正8面体の同一形状で平均粒径及び沃化銀含有率の異なるコア乳剤を調製した。(それぞれのコア乳剤の単分散性は8%であった。)

次に上記の得られたハロゲン化銀粒子をコアとしてこれに上記の方法と同様(但し、(B)液の各沃化カリウム濃度と臭化カリウム濃度は乳剤

15用では、沃化カリウム0g、臭化カリウム131g、乳剤16用では沃化カリウム3.32g、臭化カリウム131g、乳剤17用では沃化カリウム6.64g、臭化カリウム131g、乳剤18用では沃化カリウム3.32g、臭化カリウム131g、乳剤19用では沃化カリウム3.32g、臭化カリウム131g、乳剤20用では沃化カリウム9.96g、臭化カリウム131g)にして、ハロゲン化銀のシェルを被覆することで、正8面体の同一形状で平均粒径及び沃化銀含有率が異なるコア/シェル型ハロゲン化銀乳剤を調製した。

これらの乳剤をそれぞれ水洗、脱塩した。

各乳剤の収量は800mlであった。

このようにして、調製したNo.15~20の各コア/シェル型ハロゲン化銀乳剤の平均粒径と沃化銀含有率を下記表-3に示す。

以下余白

表-3

乳剤No	コアの沃化銀含有率	シェルの厚さ	シェルの沃化銀含有率	平均粒径
15	7モル%	0.04 $\mu\text{m}$	0モル%	0.2 $\mu\text{m}$
16	7モル%	0.04 $\mu\text{m}$	2モル%	0.2 $\mu\text{m}$
17	7モル%	0.04 $\mu\text{m}$	4モル%	0.2 $\mu\text{m}$
18	7モル%	0.10 $\mu\text{m}$	2モル%	0.3 $\mu\text{m}$
19	20モル%	0.04 $\mu\text{m}$	2モル%	0.2 $\mu\text{m}$
20	20モル%	0.04 $\mu\text{m}$	6モル%	0.2 $\mu\text{m}$

〔有機銀塩分散液-1の調製〕

5-メチルベンゾトリアゾールと硝酸銀を、水-アルコール混合溶液中で反応させて得られた、5-メチルベンゾトリアゾール銀28.8gと、ポリ(N-ビニルピロリドン)16.0g、および4-スルホベンゾトリアゾールナトリウム塩1.33gをアルミナボールミルで分散し、pH 5.5にして200mlとした。

〔感光性ハロゲン化銀分散液の調製〕

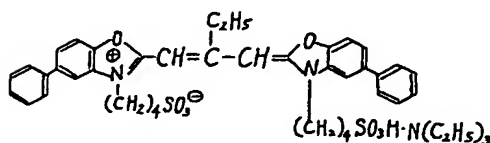
前記で調製した乳剤No.1, 2, 4, 5, 8~

14の11種類の各ハロゲン化銀乳剤を下記増感色素(1)および4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンの存在下でチオ硫酸ナトリウムによるイオウ増感処理を施し、さらに下記表-4に示す組み合わせで以下の組成の31種の感光性ハロゲン化銀を含有する感光性ハロゲン化銀分散液を調製した。(なお、試料No.8~31では平板状ハロゲン化銀乳剤と沃臭化銀含有ハロゲン化銀乳剤の比は1:1で混合して用いた。)

ハロゲン化銀(銀に換算して) 381g

ゼラチン 85g / 2820ml

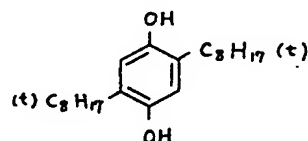
増感色素(1)



〔色素供与物質分散液-1の調製〕

例示色素供与物質(17)35.5g、および下記ハイドロキノン化合物5.00gを酢酸エチル200mlに溶解し、アルコールXC(デュボン社製)5重量%水溶液124mlフェニルカルバモイル化ゼラチン(ルスロー社、タイプ17819PC)30.5gを含むゼラチン水溶液720mlと混合して超音波ホモジナイザーで分散し、酢酸エチルを留去したのちpH 5.5にして795mlとした。

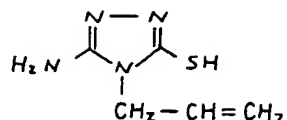
ハイドロキノン化合物



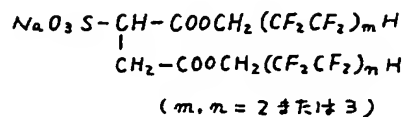
〔還元剤分散液-1の調製〕

例示還元剤(R-11)23.3g、下記現像促進剤1.10g、ポリ(N-ビニルピロリドン)14.6g、下記フッ素系界面活性剤0.50gを水に溶解し、pH 5.5にして250mlとした。

## 現像促進剤



## 界面活性剤



## 〔熱現像感光材料-1の作成〕

前記で調製した有機銀塩分散液-1の12.5ml、前記ハロゲン化銀分散液各6.00ml、色素供与物質分散液-1の39.8ml、還元剤分散液-1の12.5mlを混合し、さらに硬膜剤溶液（テトラ（ビニルスルホニルメチル）メタンとタウリンを1：1（重量比）で反応させ、フェニルカルバモイル化ゼラチン1%水溶液に溶解して、テトラ（ビニルスルホニルメチル）メタンが3重量%になるようにしたもの。）を2.50ml、熱溶剤としてポリ

ジのネガ像が得られた。

得られたネガ像の反射濃度を濃度計（PDA-65、小西六写真工業脚製）にて最大濃度、相対感度を測定した。

結果を下記表-4に示した。

但し、表-4において、相対感度はカブリ+0.3を与える露光量の逆数で、試料-1の感度を100とした相対値である。

以下余白

エチレングリコール300（関東化学社製）を3.80g添加したのち、下引が施された厚さ180μmの写真用ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、銀量が1.76g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、さらにその上に前記フェニルカルバモイル化ゼラチンとポリ（N-ビニルピロリドン）の混合物からなる保護層を設け、下記表-4に示す31種の熱現像感光材料試料を作成した。

## 〔受像部材-1の作成〕

写真用バライタ紙上に、ポリ塩化ビニル（n=1,100、和光純薬）のテトラヒドロフラン溶液を塗布して、ポリ塩化ビニルが12g/m<sup>2</sup>となるようにした。

前記31種の熱現像感光材料に対し、ステップウェッジを通して1,600C・M・Sの露光を与え、前記受像部材と合わせて、熱現像機（ディベロップーモジュール277、3M社）にて150℃1分間の熱現像を行なったのち、熱現像感光材料と受像部材をすみやかに引きはがすと、受像部材のポリ塩化ビニル表面にはマゼンタ色のステップウェッ



表-4

	試料 No.	感光性ハロゲン化銀分散液						最大 濃度	相対 感度
		平板状ハロゲン化銀			ハロゲン化銀				
		乳剤 No.	沃化銀 含有率	平均 粒径	乳剤 No.	沃化銀 含有率	平均 粒径		
(比較)	1	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	2.01	100
(比較)	2	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	2.03	160
(比較)	3	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	2.02	180
(比較)	4	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	—	—	—	2.01	210
(比較)	5	—	—	—	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	2.00	40
(比較)	6	—	—	—	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	2.01	60
(比較)	7	—	—	—	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	2.01	55
(比較)	8	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	2.00	70
(比較)	9	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	2.01	75
(比較)	10	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	2.01	85
(比較)	11	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	2.00	85
(比較)	12	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	13	7モル%	0.5 $\mu$ m	2.01	75
(比較)	13	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	13	7モル%	0.5 $\mu$ m	2.02	80
(比較)	14	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	13	7モル%	0.5 $\mu$ m	2.00	80
(比較)	15	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	14	20モル%	0.5 $\mu$ m	2.00	85
(本発明)	16	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	9	4モル%	0.3 $\mu$ m	2.15	100
(本発明)	17	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	9	4モル%	0.3 $\mu$ m	2.17	155
(本発明)	18	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	9	4モル%	0.3 $\mu$ m	2.16	175
(本発明)	19	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	9	4モル%	0.3 $\mu$ m	2.17	200
(本発明)	20	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	2.18	105
(本発明)	21	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	2.19	160
(本発明)	22	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	2.19	185
(本発明)	23	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	2.19	215
(本発明)	24	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	2.18	100
(本発明)	25	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	2.18	160
(本発明)	26	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	2.17	185
(本発明)	27	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	2.16	210
(本発明)	28	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	2.15	100
(本発明)	29	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	2.17	155
(本発明)	30	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	2.17	175
(本発明)	31	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	2.16	205

表-4の結果から明らかなように、平板状ハロゲン化銀粒子のみを含有する試料(N0.1~4)、沃化銀含有ハロゲン化銀粒子のみを含有する試料(N0.5~7)、さらに平板状ハロゲン化銀粒子と沃化銀含有ハロゲン化銀粒子の両者を含有しても、沃化銀含有率が本発明の範囲外であったり平均粒径が本発明の範囲外である試料(N0.8~15)の比較試料に比べて、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子と本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子とを含有した本発明の試料(N0.16~31)は、相対感度および最大濃度が改良されて良好な写真特性を有することがわかる。

#### 実施例-2

実施例-1と同様にして、下記表-5に示すように平板状ハロゲン化銀乳剤(N0.1, 2, 4, 5)とコア/シェル型ハロゲン化銀乳剤(N0.15~20)を1:1の割合で組み合わせて、24種の感光性ハロゲン化銀を含有する感光性ハロゲン化銀分散液を用いて熱現像感光材料試料(N0.32~55)を作成した。

次に実施例-1と同様に熱現像を行ない、マゼンタ色のネガ像を得た。

得られたネガ像の反射密度を実施例-1と同様にして測定し、最大濃度、相対感度を表-5に示した。

以下余白

表-5

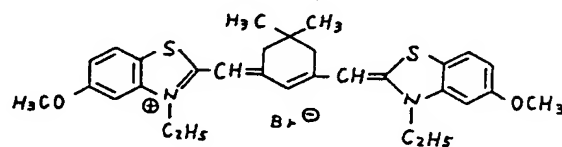
	試料 No.	感光性ハロゲン化銀分散液							最 大 濃 度	相 対 感 度
		平板状ハロゲン化銀			コア/シェル型ハロゲン化銀					
		乳剤 No.	沃化銀 含有率	平均 粒径	乳剤 No.	コアの 沃化銀 含有率	シェルの 沃化銀 含有率	平均 粒径		
(本発明)	32	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	15	7モル%	0モル%	0.2 $\mu$ m	2.23	100
(本発明)	33	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	15	7モル%	0モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	160
(本発明)	34	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	15	7モル%	0モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	180
(本発明)	35	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	15	7モル%	0モル%	0.2 $\mu$ m	2.24	200
(本発明)	36	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	105
(本発明)	37	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.27	160
(本発明)	38	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.26	185
(本発明)	39	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	210
(本発明)	40	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	110
(本発明)	41	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.26	165
(本発明)	42	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.26	185
(本発明)	43	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	210
(本発明)	44	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.26	115
(本発明)	45	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.27	170
(本発明)	46	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.27	190
(本発明)	47	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.26	210
(本発明)	48	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.26	110
(本発明)	49	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.28	165
(本発明)	50	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.28	185
(本発明)	51	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.27	215
(本発明)	52	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	20	20モル%	6モル%	0.2 $\mu$ m	2.25	110
(本発明)	53	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	20	20モル%	6モル%	0.2 $\mu$ m	2.27	165
(本発明)	54	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	20	20モル%	6モル%	0.2 $\mu$ m	2.27	185
(本発明)	55	5	10モル%	0.8 $\mu$ m	20	20モル%	6モル%	0.2 $\mu$ m	2.26	215

表-5の結果から明らかなように、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子と本発明の沃化銀含有コア/シェル型ハロゲン化銀粒子を混合して含有した熱現像感光材料は、さらに高感度で最大濃度が改良された良好な写真特性を有していることがわかる。

#### 実施例-3

実施例-1で調製した乳剤No.1, 2, 4, 8, 10~14, 16~19の13種類の各ハロゲン化銀乳剤を下記増感色素(2)および4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンの存在下でチオ硫酸ナトリウムによるイオウ増感処理を施し、さらに下記表-6に示す組み合わせで以下の組成の34種の感光性ハロゲン化銀を含有する感光性ハロゲン化銀分散液を調製した。(なお、試料No.59~89では平板状ハロゲン化銀乳剤と他のハロゲン化銀乳剤との比は1:1で混合して用いた。)

#### 増感色素(2)



ハロゲン化銀(銀に換算して) 381g

ゼラチン 85g / 2820ml

[色素供与物質分散液-2の調製]

例示色素供与物質④30.0gをリン酸トリクレジル30.0gおよび酢酸エチル90.0mlに溶解し、実施例-1と同じ、界面活性剤を含んだゼラチン水溶液460mlと混合し、超音波ホモジナイザーで分散したのち酢酸エチルを留去し、水を加えて500mlとした。

[熱現像感光材料-2の作成]

前記34種のハロゲン化銀乳剤分散液の各々の40.0ml、実施例-1の有機銀塩分散液-1の25.0ml、色素供与物質分散液-2の50.0mlを混合し、さらに熱溶剤としてポリエチレングリコール

300 (関東化学社製) 4.20g、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラソリドンの10重量%メタノール溶液 1.5ml、実施例-1と同じ硬膜剤 3.00 ml およびグアニジントリクロロ酢酸の10重量%水-アルコール溶液 20.0mlを加えて、下引が施された厚さ 180 $\mu$ m の写真用ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、銀量が 2.50g/cm<sup>2</sup> となるように塗布した。

〔受像部材-2の作成〕

厚さ 100 $\mu$ m の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記の層を順次塗布した。

- (1) ポリアクリル酸からなる層。(7.00g/cm<sup>2</sup>)
- (2) 酢酸セルロースからなる層。(4.00g/cm<sup>2</sup>)
- (3) スチレンとN-ベンジル-N,N-ジメチル-N-(3-マレイミドプロピル)アンモニウムクロライドの1:1の共重合体およびゼラチンからなる層。

(共重合体 3.00g/cm<sup>2</sup>、ゼラチン 3.00g/cm<sup>2</sup>)

前記熱現像感光材料-2に対し、ステップウェッジを通して 1,600C. M. S の露光を与え、

150℃のヒートブロック上で1分間加熱した後、水に浸漬した前記受像部材-2とはり合わせ、50℃、500g~800g/cm<sup>2</sup>の圧着を30秒間行なってすみやかにひきはがした。受像部材表面に得られた黄色透明画像の透過濃度を濃度計(PDA-65、小西六写真工業製)にて最大濃度と相対感度を測定した。結果を下記表-6に示す。

但し、表-6において、相対感度はカブリ+0.3を与える露光量の逆数で試料56の感度を100とした相対値である。

以下余白

表-6

試料 No.	感光性ハロゲン化銀分散液											最大 感度	
	平核状ハロゲン化銀			ハロゲン化銀		コア/シェル型ハロゲン化銀							
	乳剤 No.	ハロゲン 含有率	平均 粒径	乳剤 No.	ハロゲン 含有率	平均 粒径	コアの ハロゲン 含有率	コアの ハロゲン 含有率	シェルの ハロゲン 含有率	平均 粒径			
(比較)	56	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	—	—	—	—	1.92	100
(比較)	57	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	—	—	—	—	1.93	150
(比較)	58	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	—	—	—	—	1.91	180
(比較)	59	—	—	—	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	1.90	35
(比較)	60	—	—	—	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	1.91	50
(比較)	61	—	—	—	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	1.91	45
(比較)	62	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	1.92	65
(比較)	63	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	1.92	75
(比較)	64	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	8	1モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	1.91	80
(比較)	65	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	13	7モル%	0.5 $\mu$ m	—	—	—	—	1.92	70
(比較)	66	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	13	7モル%	0.5 $\mu$ m	—	—	—	—	1.93	85
(比較)	67	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	13	7モル%	0.5 $\mu$ m	—	—	—	—	1.91	80
(比較)	68	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	14	20モル%	0.5 $\mu$ m	—	—	—	—	1.92	80
(本発明)	69	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.07	100
(本発明)	70	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.08	155
(本発明)	71	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	10	7モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.07	160
(本発明)	72	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.08	100
(本発明)	73	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.09	155
(本発明)	74	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	11	12モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.08	185
(本発明)	75	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.08	100
(本発明)	76	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.09	160
(本発明)	77	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	12	20モル%	0.3 $\mu$ m	—	—	—	—	2.09	185
(本発明)	78	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.15	105
(本発明)	79	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.16	160
(本発明)	80	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	16	7モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.16	180
(本発明)	81	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.14	105
(本発明)	82	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.15	160
(本発明)	83	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	17	7モル%	4モル%	0.2 $\mu$ m	2.15	185
(本発明)	84	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.15	100
(本発明)	85	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.16	155
(本発明)	86	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	18	7モル%	2モル%	0.3 $\mu$ m	2.17	180
(本発明)	87	1	5モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.17	100
(本発明)	88	2	10モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.17	150
(本発明)	89	4	20モル%	0.6 $\mu$ m	—	—	—	19	20モル%	2モル%	0.2 $\mu$ m	2.16	180

手続補正書 (自発)

昭和61年12月08日



特許庁長官 黒田 明雄殿

表-6の結果から明らかなように、平板状ハロゲン化銀粒子のみを含有する試料(N0.56~58)、沃化銀含有ハロゲン化銀粒子のみを含有する試料(N0.59~61)、さらに平板状ハロゲン化銀粒子と沃化銀含有ハロゲン化銀粒子の両者を含有しても沃化銀含有率が本発明の範囲外であつたり平均粒径が本発明の範囲外である試料(N0.62~68)の比較試料に比べて、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子と本発明の沃化銀含有ハロゲン化銀粒子(コア/シェル型ハロゲン化銀粒子を含む)とを含有した本発明の試料(N0.69~89)は、相対感度および最大感度が改良されて良好な写真特性を有することがわかる。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫  
金市瀬  
実業印

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願 第220996号

## 2. 発明の名称

熱現像感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵生

## 4. 代理人 〒102

住所 東京都千代田区九段北4丁目1番1号

九段一口坂ビル電話263-9524

氏名 (7614) 弁理士 市之瀬 宮夫

## 5. 補正の対象

明細書の「2. 特許請求の範囲」及び「3. 発明の詳細な説明」



## 6. 補正の内容

[1] 明細書の特許請求の範囲を別紙の如く補正する。

[2] 明細書の発明の詳細な説明を以下の如く補正する。

項	頁	行	補正の内容	
			補正前	補正後
(1)	5	1	粒径に対する 粒子厚み	粒子厚みに対する 粒径
(2)	5	10	粒径に対する 粒子厚み	粒子厚みに対する 粒径
(3)	5	18	粒径に対する 粒子の厚み	粒子厚みに対する 粒径

以 上

## 特許請求の範囲

熱現像感光材料のハロゲン化銀乳剤層が、粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀の含有率が4~40モル%で且つ平均粒径が0.4 $\mu$ m以下の感光性ハロゲン化銀粒子とを含有することを特徴とする熱現像感光材料。